

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-271628

(43)Date of publication of application : 27.09.1994

(51)Int.Cl.

C08F232/08
C08F 4/642
C08F 4/76
C08F210/00

(21)Application number : 06-016541

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 10.02.1994

(72)Inventor : AULBACH MICHAEL
BREKNER MICHAEL-JOACHIM
KUEBER FRANK
OSAN FRANK
WELLER THOMAS
ROHRMANN JUERGEN

(30)Priority

Priority number : 93 4304307 Priority date : 12.02.1993 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF CYCLOOLEFIN COPOLYMER

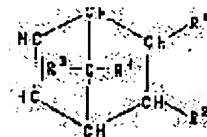
(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a transparent cycloolefin copolymer having a high tensile strength by copolymerizing a polycyclic olefin and ethylene in the presence of a catalyst comprising a specific asymmetric metallocene and a cocatalyst.

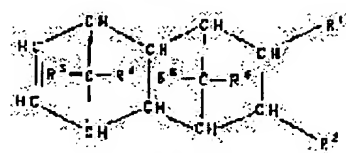
CONSTITUTION: Based on the total monomers, 0.1-99.9 wt.% polycyclic olefin [e.g. one of formula II or III (wherein R1 to R4 are each H or a hydrocarbon group), 0-99.9 wt.% cycloolefin of formula IV (wherein (n) is 2-10), 0.1-99.9 wt.% ethylene, and 0-99.9 wt.% acyclic 1-olefin of formula V (wherein R9 to R12 are each R1) are copolymerized at 20-150°C and 0.01-64 bar in the presence of a catalyst comprising a metallocene of formula I [wherein M1 is Ti, Zr, or the like; R14 and R15 are each H, a halogen, or the like; R16 is cyclopentadienyl; R17 is indenyl; and R18 is Ge, =CO, or the like) [pref. dichloroisopropylene-(1-indenyl)cyclopentadienylzirconium] and a cocatalyst (pref. an aluminoxane).



I



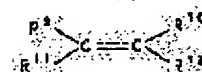
II



III



IV



V

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application converted

* NOTICES *

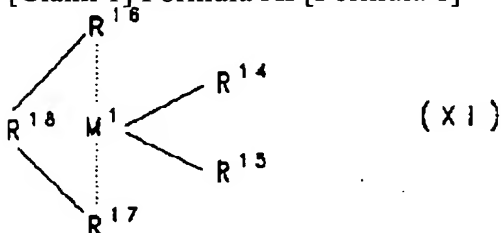
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

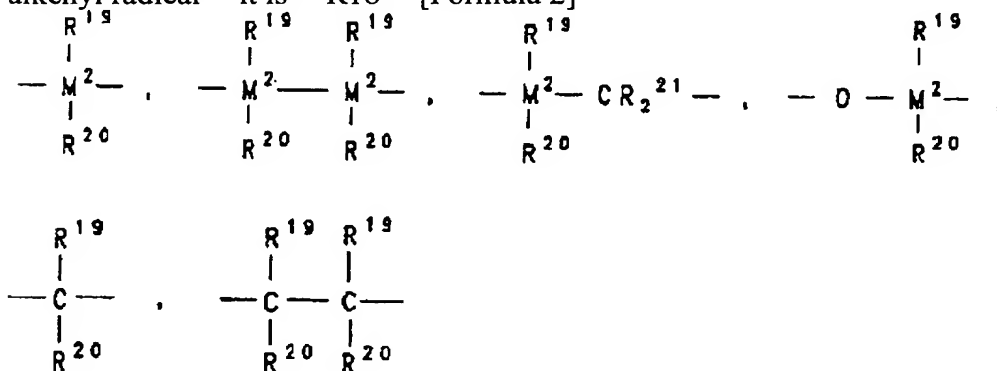
 CLAIMS

[Claim(s)]

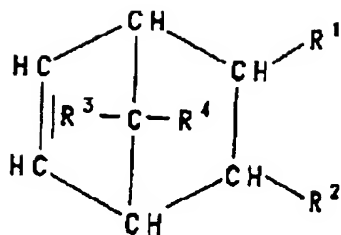
[Claim 1] Formula XI [Formula 1]



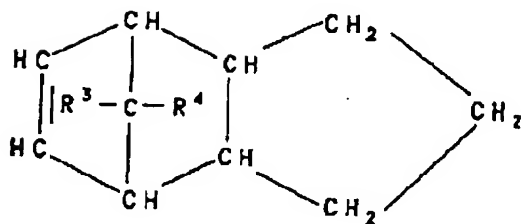
M1 is titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, or a tantalum among a formula, and R14 and R15 are the same -- or -- differing -- **** -- a hydrogen atom, a halogen atom, C1 - C10 alkyl group, C1 - C10 alkoxy group, C6 - C10 aryl group, C6 - C10 aryloxy group, C2 - C10 alkenyl radical, C7 - C40 arylated-alkyl radical, or C8 - C40 aryl alkenyl radical -- it is -- R18 -- [Formula 2]



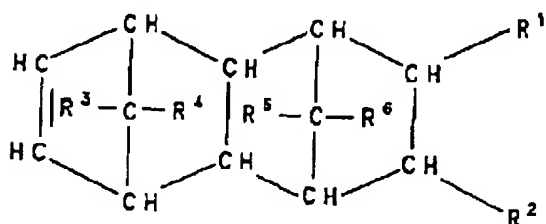
= BR19, =AlR19, -germanium-, -Sn-, -O-, -S-, = It is SO, =SO2, =NR19, =CO, =PR19, or =P(O) R19. Or it differs. at this time, R19, R20, and R21 are the same -- A hydrogen atom, a halogen atom, C1 - C10 alkyl group, C1 - C10 fluoro alkyl group, C6 - C10 fluoro aryl group, C6 - C10 aryl group, C1 - C10 alkoxy group, C2 - C10 alkenyl radical, C7 - C40 arylated-alkyl radical, C8 - C40 aryl alkenyl radical, Or are C7 - C40 alkyl-aryl radical, or R19, R20, or R19 and R21 become together with the atom which has connected them in each case, and they form the ring. M2 is silicon, germanium, or tin, and R16 is a cyclopentadienyl group. In the bottom of existence of the catalyst containing at least one sort of metallocenes and at least one sort of co-catalysts which are shown R17 [and] -- an indenyl group -- it is -- the temperature of 20-150 degrees C, and the pressure of 0.01-64 bars -- criteria [weight / of a monomer / total] -- carrying out -- 0.1 - 99.9% of the weight of the formulas I, II, III, IV, V, or VI [** 3]



(I).

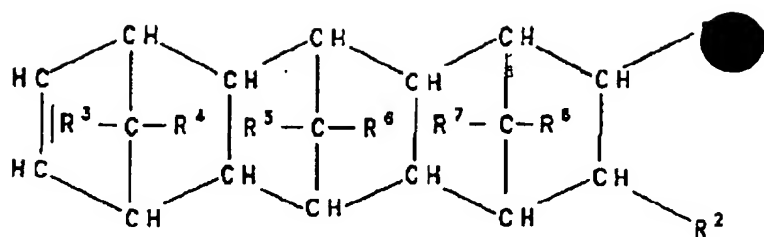


(II).

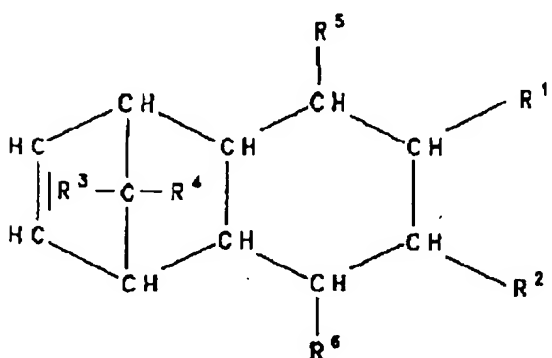


(III).

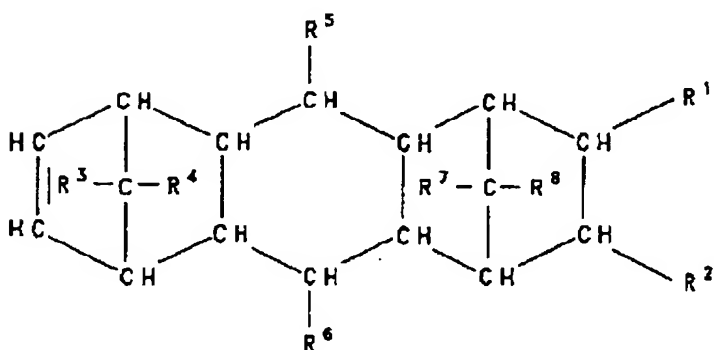
[Formula 4]



(IV),



(V),



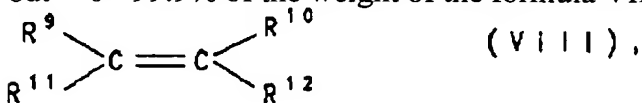
(VI),

criteria [weight / of a polycyclic type olefin; monomer / which is shown by (it differs, and is a hydrogen atom or a hydrocarbon group, and the radical of the same display in each formula may have that R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 are the same or different semantics among a formula at this time) / at least one sort of / total] -- carrying out -- 0 - 99.9% of the weight of the formula VII -- [Formula 5]



(VII),

criteria [weight / of a cycloolefin; monomer / which is shown by (the inside of a formula and n are 2-10) / total] -- carrying out -- criteria [weight / 0.1 - 99.9% of the weight of / ethylene; and the total weight of a monomer] -- carrying out -- 0 - 99.9% of the weight of the formula VIII -- [Formula 6]



(VIII),

(-- the inside of a formula, and R9, R10, R11 and R12 are the same -- or it differs and they are a hydrogen atom or a hydrocarbon group --) -- the approach of manufacturing a cycloolefin copolymer by carrying out the polymerization of at least 1 sort of non-ring type 1-olefin; shown.

[Claim 2] The manufacturing method according to claim 1 to which a polymerization is carried out in a liquid cycloolefin or a cycloolefin solution.

[Claim 3] The metallocene of said formula XI used 2 chlorination isopropanal pyrene-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 -- a chlorination isopropanal pyrene-(1-indenyl)-2-methylcyclopentadienyl zirconium --

Ethylene-dichloride-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination methylphenyl methylene-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination diphenylmethylen-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination dimethylsilyl-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination methylphenyl silyl-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination diphenyl silyl-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination isopropanal pyrene-(1-indenyl) cyclopentadienyl titanium, 2 -- chlorination isopropanal pyrene-(1-indenyl)-2-methylcyclopentadienyl titanium -- 2 chlorination methylphenyl methylene-(1-indenyl) cyclopentadienyl titanium, 2 chlorination diphenylmethylen-(1-indenyl) cyclopentadienyl titanium, 2 chlorination dimethylsilyl-(1-indenyl) cyclopentadienyl titanium, 2 chlorination methylphenyl silyl-(1-indenyl) cyclopentadienyl titanium, 2 chlorination diphenyl silyl-(1-indenyl) cyclopentadienyl titanium, 2 chlorination dimethylsilyl-(4, 5-benzo-1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination diphenylmethylen-(4, 5-benzo-1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, A 2 chlorination dimethyl-(4, 5-benzo-1-indenyl) (methyl-1-cyclopentadienyl) zirconium, 2 chlorination isopropanal pyrene-(4, 5-benzo-1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, The manufacturing method according to claim 1 which are at least two sorts of mixture, 2 chlorination isopropanal pyrene-(2-methyl -4, 5-benzo-1-indenyl) cyclopentadienylzirconium or these catalysts.

[Claim 4] The manufacturing method of the publication of the first [or more] term of claim 1-3 said whose co-catalyst used is aluminoxane.

[Claim 5] The manufacturing method of the publication of the first [or more] term of claim 1-4 said whose polycyclic type olefin is norbornene or tetracyclo dodecen.

[Claim 6] A manufacturing method given in any 1 term of claims 1-4 by which the copolymer of norbornene and ethylene is manufactured.

[Claim 7] The cycloolefin copolymer which can be manufactured according to the manufacturing method of the publication of the first [or more] term of claim 1-6.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of manufacturing the transparent cycloolefin copolymer which has high tensile strength.

[0002]

[Description of the Prior Art] According to the reference, it is known that manufacture can do a cycloolefin homopolymer and a cycloolefin copolymer using a metallocene / aluminoxane catalyst system. A polymerization advances holding annular and can be performed in the form of solution polymerization or a bulk polymerization. The solvent used is a hydrocarbon.

[0003] A cycloolefin copolymer can be manufactured in a high cycloolefin content, and has a high glass transition temperature. In relation to this, it also has high thermal configuration stability, and, for this reason, these polymers are suitable for using it as a thermoplastic molding compound.

[0004] In the cycloolefin copolymer built by the metallocene technique, the property of two sequences is clearly distinguishable. The cycloolefin copolymer manufactured using the metallocene which has the mirror symmetry (mirror symmetry) has comparatively low tensile strength. As compared with this, the cycloolefin copolymer manufactured using the metallocene which has C2 symmetry has high tensile strength (refer to Table 2). However, in the polymerization of the cycloolefin under existence of ethylene, the metallocene which has C2 symmetry forms the ethylene polymer of a partial crystalline substance further, and this ethylene polymer worsens the transparency of a cycloolefin copolymer. Therefore, in order to manufacture a transparent cycloolefin polymer with the high tensile strength which the cycloolefin polymer manufactured using the metallocene of C2 symmetry shows, the further processing [for example, multistage story filtration (the ethylene polymer of the partial crystalline substance formed by this is removed) given in EP447072] of a crude object is needed.

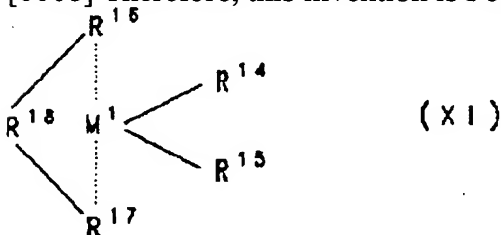
[0005] The purpose of this invention is to find out the approach by which it has tensile strength with high cycloolefin copolymer manufactured using the metallocene which has C2 symmetry and equivalent extent, and an ethylene content cycloolefin copolymer which is transparent is obtained.

[0006]

[Means for Solving the Problem] It was found out that the above-mentioned purpose can be attained by using a specific unsymmetrical metallocene (asymmetrical metallocene).

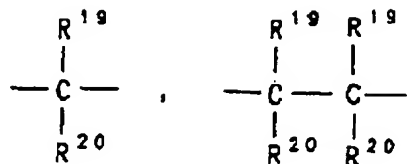
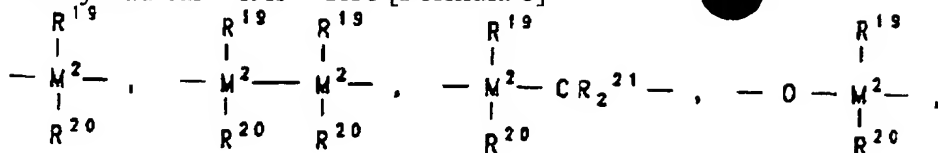
[0007] As for a polymerization, it is advantageous for it to be carried out in a liquid cycloolefin or a cycloolefin solution, and to make a pressure into 1 bars or more at this time.

[0008] Therefore, this invention is Formula XI. [Formula 7]

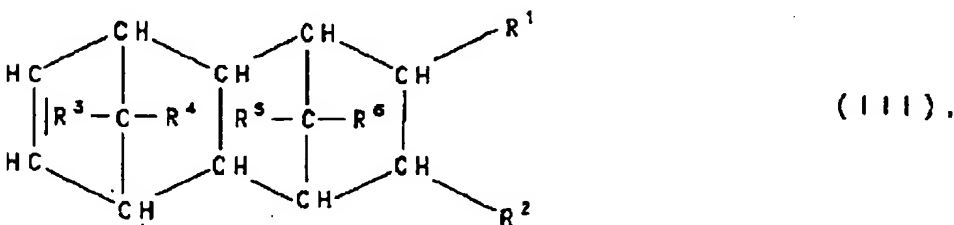
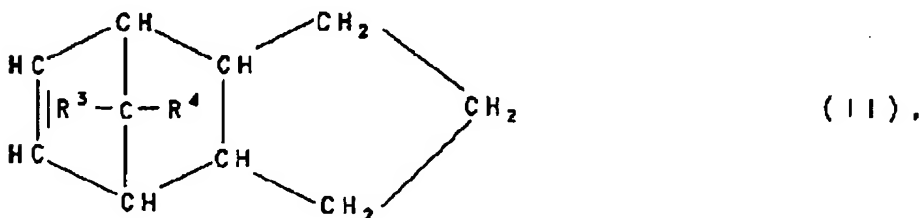
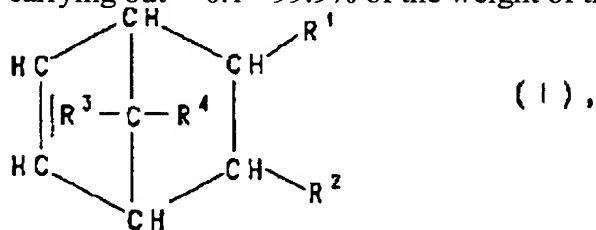


M1 is titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, or a tantalum among a formula, and R14 and R15 are the same -- or -- differing -- **** -- a hydrogen atom, a halogen atom, C1 - C10 alkyl group, C1 - C10 alkoxy group, C6 - C10 aryl group, C6 - C10 aryloxy group, C2 - C10 alkenyl radical, C7 - C40 arylated-alkyl radical, or C8 - C40 aryl

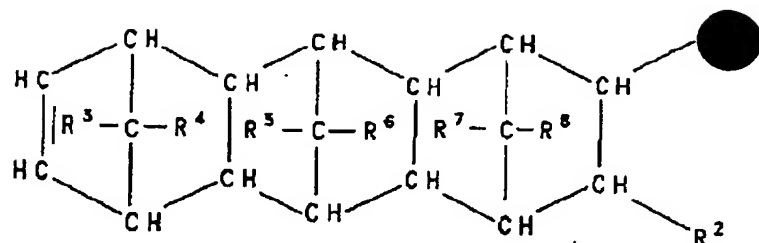
alkenyl radical -- it is -- R18 [Formula 8]



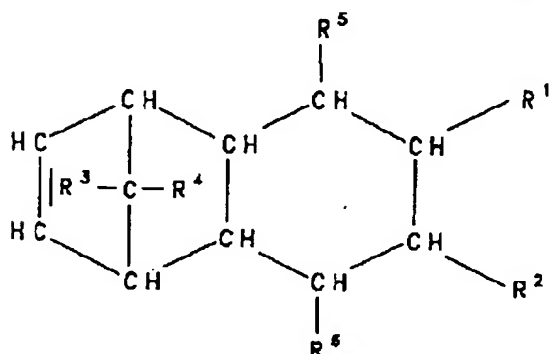
= BR19, =AlR19, -germanium-, -Sn-, -O-, -S-, = It is SO, =SO₂, =NR19, =CO, =PR19, or =P(O) R19. Or it differs. at this time, R19, R20, and R21 are the same -- A hydrogen atom, a halogen atom, C1 - C10 alkyl group, C1 - C10 fluoro alkyl group, C6 - C10 fluoro aryl group, C6 - C10 aryl group, C1 - C10 alkoxy group, C2 - C10 alkenyl radical, C7 - C40 arylated-alkyl radical, C8 - C40 aryl alkenyl radical, Or are C7 - C40 alkyl-aryl radical, or R19, R20, or R19 and R21 become together with the atom which has connected them in each case, and they form the ring. M2 is silicon, germanium, or tin, and R16 is a cyclopentadienyl group. In the bottom of existence of the catalyst containing at least one sort of metallocenes and at least one sort of co-catalysts which are shown R17 [and] -- an indenyl group -- it is -- the temperature of 78-150 degrees C, and the pressure of 0.01-64 bars -- criteria [weight / of a monomer / total] -- carrying out -- 0.1 - 99.9% of the weight of the formulas I, II, III, IV, V, or VI [Formula 9]



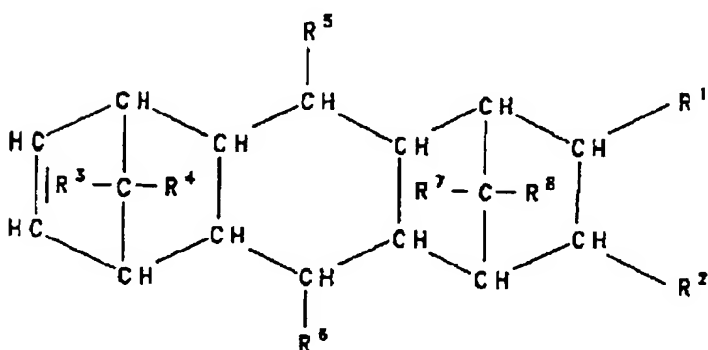
[Formula 10]



(IV),

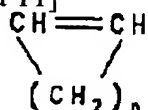


(V),



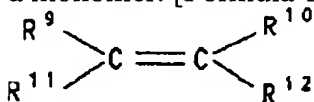
(VI),

At least one sort of polycyclic type olefins shown by (it differs, and is a hydrogen atom or a hydrocarbon group, and the radical of the same display in each formula may have that R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 are the same or different semantics among a formula at this time); it is 0 - 99.9% of the weight of the formula VII on the basis of the total weight of a monomer. [Formula 11]



(VII),

The cycloolefin shown by (the inside of a formula and n are 2-10); it is 0 - 99.9% of the weight of the formula VIII on the basis of the total weight of a monomer on the basis of 0.1 - 99.9% of the weight of ethylene; and the total weight of a monomer. [Formula 12]



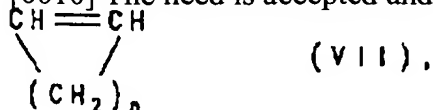
(VIII),

(-- the inside of a formula, and R9, R10, R11 and R12 are the same -- or it differs and they are a hydrogen atom or a hydrocarbon group --) -- the approach of manufacturing a cycloolefin copolymer is offered by carrying out the polymerization of at least 1 sort of non-ring type 1-olefin; shown.

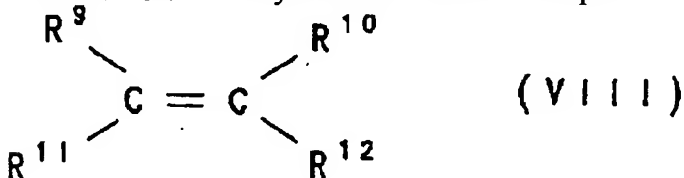
[0009] It is the cycloolefin of Formulas I or III preferably. at least one sort of polycyclic type olefins shown by Formulas I, II, III, IV, V, or VI in the approach of this invention -- [-- at this time, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 are the same -- or -- differing -- **** -- a hydrogen atom or a hydrocarbon group (preferably) C -- six - C -- ten -- an aryl group -- or -- C -- one - C -- eight -- an alkyl group -- it is -- this -- the time -- each -- a formula -- it can set -- being

the same -- a display -- a radical -- having differed -- [] -- a polymerization -- carrying out -
- having .

[0010] The need is accepted and it is Formula VII. [Formula 13]



The monocycle type olefin shown by (the inside of a formula and n are the number of 2-10) is also used. Other comonomers are ethylene. The need is accepted and it is Formula VIII. [Formula 14]



A being [R9, R10, R11, and R12 / the same] or non- [which differ and is shown by] which is a hydrogen atom or a hydrocarbon group (they are C6 - C10 aryl group, and C1 - C8 alkyl group preferably)] ring type 1-olefin is also used among [type. A propylene is desirable.

[0011] Especially the copolymer of a polycyclic type olefin (preferably polycyclic type olefin of Formulas I and III) and ethylene is desirable.

[0012] Especially desirable polycyclic type olefins are norbornene and tetracyclo dodecen, and these may be permuted by C1 - C6 alkyl. It is desirable especially important for ethylene / norbornene copolymer to carry out copolymerization of these polycyclic type olefins to ethylene.

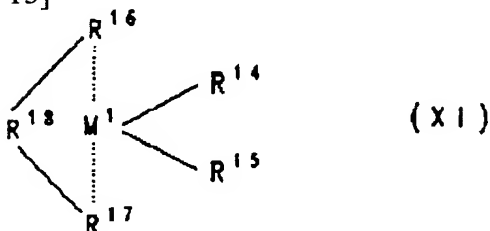
[0013] The polycyclic type olefin of Formulas I, II, III, IV, V, or VI is used in 0.1 - 99.9% of the weight of an amount on the basis of the total weight of a monomer, and the monocycle type olefin of Formula VII is used in 0 - 99.9% of the weight of an amount.

[0014] The concentration of the ethylene used and a non-ring type olefin is called for with the solubility to the reaction medium in a certain pressure and temperature which were given.

[0015] A polycyclic type olefin, a monocycle type olefin, and a non-ring type olefin shall also contain the mixture of each type of two or more olefins. This means that the homopolymer of a polycyclic type, and a TAKO polymer (tercopolymer) and a multi-copolymer (multicopolymer) can also be manufactured besides BIKOPORIMA (bicopolymer) by the approach of this invention. The copolymer (the need is accepted and it is the non-ring type olefin of Formula VIII) of the cycloolefin of Formula VII and ethylene can also be advantageously manufactured by the approach of this invention.

[0016] In the cycloolefin of Formula VII, cyclopentene is desirable and it may be permuted.

[0017] The catalyst used in the approach of this invention is at least one sort of co-catalysts, and Formula XI. [Formula 15]



It comes out and at least one sort of metallocenes (transition-metals component) shown are included.

[0018] In Formula XI, M1 is a metal chosen from the group containing titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, and a tantalum, and a zirconium and a hafnium are desirable. It is desirable especially to use a zirconium.

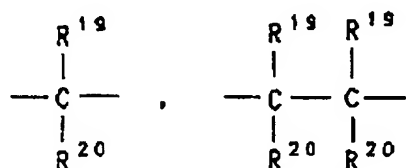
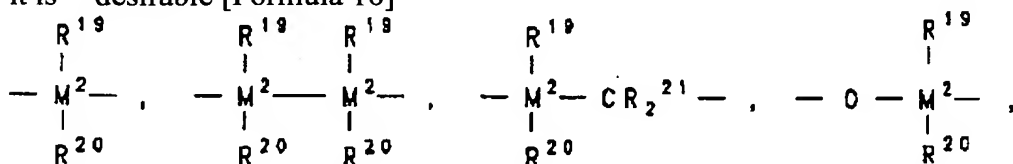
[0019] R14 and R15 are the same -- or -- differing -- **** -- a hydrogen atom, and C1-C -- 10 alkyl group (preferably C1 - C3 alkyl group) C1 - C10 alkoxy group (preferably C1 - C3 alkoxy group), C6 - C10 aryl group (preferably C6 - C8 aryl group), C6 - C10 aryloxy group (preferably C6 - C8 aryloxy group), C2 - C10 alkenyl radical (preferably C2 - C4 alkenyl radical), C7 - C40 arylated-alkyl radical (preferably C7 - C10 arylated-alkyl radical), They are C7 - C40 alkyl-aryl radical (preferably C7 - C12 alkyl-aryl radical), C8 - C40 aryl alkenyl radical (preferably C8 - C12 aryl alkenyl radical), or a halogen atom (preferably chlorine atom).

[0020] R16 is a cyclopentadienyl group and R17 is an indenyl group. At this time, both [one or] R16 and R17 have the same or one or more different radicals R22 if needed. R22 at this time C1 - C10 alkyl group (preferably C1 - C4 alkyl group), C1 - C10 alkoxy group (preferably C1 - C3 alkoxy group), C6 - C10 aryl group (preferably C6 - C8 aryl group), C6 - C10 aryloxy group (preferably C6 - C8 aryloxy group), C2 - C10 alkenyl radical (preferably C2 - C4 alkenyl radical), C7 - C40 arylated-alkyl radical (preferably C7 - C10 arylated-alkyl radical), C7 - C40 alkyl-aryl radical (preferably C7 - C12 alkyl-aryl radical), Or it is C8 - C40 aryl alkenyl radical (preferably C8 - C12 aryl alkenyl radical), or at least two contiguity radicals R22 of an indenyl group R17 become together, and form a ring system.

[0021] In the case of the permutation indenyl group R17, it is desirable that 2, 4, 5, 6, and the 7th place are permuted.

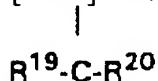
When the radical R22 of an indenyl group R17 becomes together and forms a ring system, a monocycle type or a polycyclic type is sufficient as this ring system, and it may have a substituent further again.

[0022] the bridge of the unit member with which R18 has connected radicals R16 and R17, or two or more members -- it is -- desirable [Formula 16]

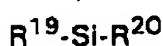


= BR19, =AlR19, -germanium-, -Sn-, -O-, -S-, = It is SO, =SO2, =NR19, =CO, =PR19, or =P(O) R19. Or it differs. at this time, R19, R20, and R21 are the same -- A hydrogen atom, a halogen atom, C1 - C10 alkyl group, C1 - C10 fluoro alkyl group, C6 - C10 aryl group, C1 - C10 alkoxy group, C2 - C10 alkenyl radical, It becomes together with the atom with which it is C7 - C40 arylated-alkyl radical, C8 - C40 aryl alkenyl radical, or C7 - C40 alkyl-aryl radical, or R19, R20, or R19 and R21 have connected them in each case, and the ring is formed.

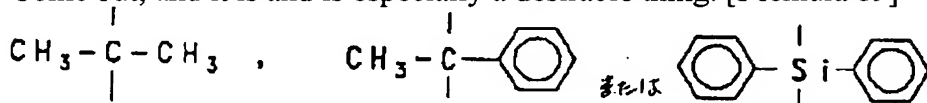
[0023] Desirable R18 [Formula 17]



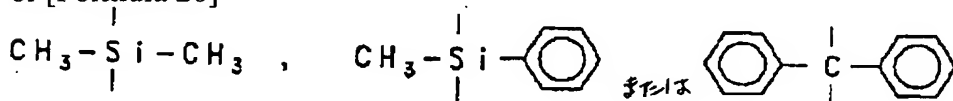
or [Formula 18]



Come out, and it is and is especially a desirable thing. [Formula 19]



or [Formula 20]

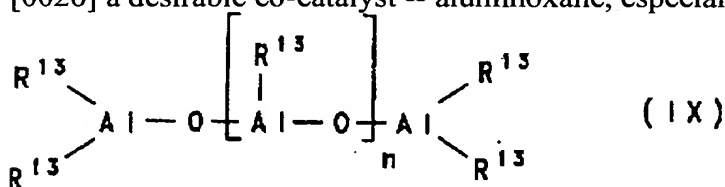


It comes out.

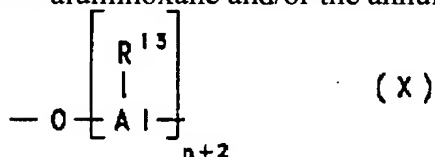
[0024] M2 is silicon, germanium, or tin, silicon or germanium is desirable and especially a desirable thing is silicon.

[0025] The metallocene with desirable using it 2 chlorination isopropanal pyrene-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 -- a chlorination isopropanal pyrene-(1-indenyl)-2-methylcyclopentadienyl zirconium -- Ethylene-dichloride-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination methylphenyl methylene-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination diphenylmethylene-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination diphenylmethylene-[1-(5-isopropyl) indenyl] cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination dimethylsilyl-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination methylphenyl silyl-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination diphenyl silyl-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination isopropanal pyrene-(1-indenyl) cyclopentadienyl titanium, 2 -- chlorination isopropanal pyrene-(1-indenyl)-2-methylcyclopentadienyl titanium -- 2 chlorination methylphenyl methylene-(1-indenyl) cyclopentadienyl titanium, 2 chlorination diphenylmethylene-(1-indenyl) cyclopentadienyl titanium, 2 chlorination dimethylsilyl-(1-indenyl) cyclopentadienyl titanium, 2 chlorination methylphenyl silyl-(1-indenyl) cyclopentadienyl titanium, 2 chlorination diphenyl silyl-(1-indenyl) cyclopentadienyl titanium, 2 chlorination dimethylsilyl-(4, 5-benzo-1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, 2 chlorination diphenylmethylene-(4, 5-benzo-1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, A 2 chlorination dimethyl-(4, 5-benzo-1-indenyl) (methyl-1-cyclopentadienyl) zirconium, 2 chlorination isopropanal pyrene-(4, 5-benzo-1-indenyl) cyclopentadienylzirconium, They are 2 chlorination isopropanal pyrene-(2-methyl -4, 5-benzo-1-indenyl) cyclopentadienylzirconium or at least two sorts of mixture of these metallocenes. Especially a desirable thing is 2 chlorination isopropanal pyrene-(1-indenyl) cyclopentadienylzirconium.

[0026] a desirable co-catalyst -- aluminoxane, especially a line -- the formula IX of a type [Formula 21]



** aluminoxane and/or the annular type formula X [Formula 22]



it is ** aluminoxane and R13 is the same in Formulas IX and X at this time -- or it differs, and is C1 - C6 alkyl group, a phenyl group, or benzyl, and n is the integer of 2-50. Desirable C1 - desirable C6 alkyl group are methyl, ethyl, isobutyl, butyl, or neopentyl, and especially a desirable thing is methyl. n is the integer of 0-50 and especially desirable things are 5-40.

[0027] Aluminoxane can be manufactured by various approaches according to a well-known approach. For example, an aluminum hydrocarbon compound and/or a hydride aluminum (hydridoaluminum) hydrocarbon compound, and water are made to react in an inert solvent (for example, toluene) by one certain approach (the shape of the shape of a gas and a solid-state, liquid, or the form combined as water of crystallization is sufficient as water at this time). In order to manufacture the aluminoxane which has a different alkyl group R13, two sorts of different trialkylaluminums (AlR3+AlR'3) are made to react with water according to the presentation for which it asks [S.Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429, EP-A 302,424].

[0028] The exact spacial configuration of aluminoxane is not clear.

[0029] Regardless of a manufacturing method, as for an aluminoxane solution, this all exists in the isolation gestalt or the form of an addition product including the unreacted aluminium compound (start compound) of various contents.

[0030] Aluminoxane can be given to a base material and it can also be used as suspension in the form where it was supported. The various approaches for giving aluminoxane to a base material (for example, silica gel) are learned (EP 92107331.8).

[0031] Before using a metallocene for a polymerization reaction, preliminary activation of the metallocene can be carried out by the co-catalyst (especially aluminoxane). Polymerization activity increases sharply by this.

[0032] Preliminary activation of a transition-metals compound is performed in a solution. It is desirable to dissolve a metallocene into the inert hydrocarbon solution of aluminoxane at this time. Suitable inert hydrocarbon is a hydrocarbon of aliphatic series or aromatic series. It is desirable to use toluene.

[0033] The concentration of the aluminoxane in a solution is the range of about 1 % of the weight saturation limitation on the basis of the weight of all solutions, and is 5 - 30 % of the weight preferably. Although a metallocene can also be used by the same concentration, it is desirable to use it in the amount of 10⁻⁴-1 mol per one mol of aluminoxane. Preliminary activation time amount is 5 minutes - 60 hours, and is 5 - 60 minutes preferably. Preliminary activation is performed at the temperature of -78-100 degrees C (preferably 0-70 degrees C).

[0034] Precuring of these can be carried out or they can also be given to a base material. It is desirable to use the olefin used for a polymerization to precuring.

[0035] As a suitable base material, there are silica gel, an aluminum oxide, solid-state aluminoxane, or other inorganic base material ingredients, for example. There is impalpable powder of polyolefine as other suitable base material ingredients.

[0036] The further embodiment of the approach of this invention includes using the Shio Mr. compound (salt-like compound) shown by formula $R_xNH_4-xBR'_4$ or formula $R_3PHBR'_4$ as a co-catalyst in addition to the aluminoxane instead of aluminoxane. It is $x=1$, and 2 or 3 among said formula, and it differs, and is an alkyl group or an aryl group, and R is the same or the aryl group which may fluorinate or partial fluorinate R'. In this case, a catalyst includes the resultant of the one sort and metallocene of a specific compound (EP-A 277 004).

[0037] When a solvent is added to a reaction mixture, a solvent is the conventional inert solvent, for example, has aliphatic hydrocarbon, alicyclic hydrocarbon, a petroleum fraction, a hydrogenation Diesel oil fraction, or toluene.

[0038] As for a metallocene, it is desirable to use it in the form of a racemic compound. A metallocene compound is used on the basis of transition metals by the concentration of 10⁻³ to ten - eight mols of transition metals per reactor volume 1dm³ (preferably 10⁻⁴-10⁻⁷ mols). Aluminoxane is used on the basis of the content of aluminum by the concentration of 10⁻⁴ to ten - one mol per reactor volume 1dm³ (preferably 10⁻⁴ to 2x10⁻² mols). However, theoretic more high concentration is also usable.

[0039] On the occasion of manufacture of a copolymer, the mole ratio of the polycyclic type olefin and opening-and-closing olefin to be used is changeable over the large range. It is desirable that a cycloolefin pair opening-and-closing olefin uses the mole ratio of 3:1-100:1. The amount of installation of a comonomer can be adjusted [as opposed to / almost / any request values] by choosing the pressure of polymerization temperature, the concentration of a catalyst component, a mole ratio, and a gas opening-and-closing olefin. a ring type component -- 20-80-mol % -- introducing -- desirable -- 40-60-mol % -- especially introducing is desirable.

[0040] A polymerization can also be performed at a multistage story process and, thereby, a block copolymer can also be made to form (P 42 05 416.8).

[0041] Furthermore, the average molecular weight of the polymer formed can be adjusted by well-known approaches, such as measuring of hydrogen, selection of catalyst concentration, or change of temperature.

[0042] The polydispersity (Mw/Mn) of the copolymer of this invention is quite narrow, and is the value of 1.9-3.5. Therefore, especially these polymers become a thing suitable for injection molding according to such property distribution.

[0043] The approach of this invention can be used for manufacturing the amorphous cycloolefin copolymer which does not contain the ethylene polymer of a partial crystalline substance. This copolymer is transparence and hard and can be processed in heat plasticity. Tensile strength (based on DIN 53457) is the range of 50-100MPa, and is the range of 55-70MPa preferably. Also in extrusion, neither a decomposition reaction nor a viscosity down (viscosity degradation) is accepted in the temperature of 300 degrees C also in injection molding.

[0044] The ingredient manufactured according to this invention fits especially manufacture of the injection-molded product which has a desired configuration and size further again at manufacture of extrusion (for example, a film, a hose, a pipe, a rod, and a fiber). The important property of the ingredient of this invention is in the transparency. This becomes what has the very important optical application of the extrusion built with these ingredients, or an injection-molded product. The range of the refractive index measured in the Abbe refractometer and the after-mentioned example using a mixed light (mixed light) of the resultant of a publication is 1.520-1.555. Since the product of this invention has a refractive index very close to it ($n=1.51$) of crown glass As a substitute of the glass in various applications (for example, a lens, prism, a substrate, the film for optical data storage, the film for videodisks, the film for compact disks, etc.) As a sheet for covering / convergence for a solar battery, it can be used as optical waveguide of the form of a fiber and a film as a disk for covering / distribution for power OPUTIKUSU (power optics).

[0045] In the form where shock resistance was improved, the ingredient of this invention can be used as a structural material in various industrial fields (P 42 13 219.3).

[0046] The polymer of this invention can be further used also to manufacture of a polymer alloy. A polymer alloy can be manufactured also in the form of melting liquid, or the form of a solution. In each case, the polymer alloy has the

property combination with a desirable component for specific applications. :polyethylene which can be a polymer given in the following for manufacture of a polymer alloy combining the polymer of this invention, polypropylene, a copolymer (ethylene/propylene), polybutylene, Pori (4-methyl-1-pentene), polyisoprene, a polyisobutylene, Natural rubber, Pori (methyl methacrylate), other polymethacrylates, Polyacrylate, a copolymer (acrylate/methacrylate), Polystyrene, a copolymer (styrene/acrylonitrile), the bisphenol A polycarbonate, Other polycarbonates, aromatic polyester carbonate, polyethylene terephthalate, Polybutylene terephthalate, amorphous polyacrylate, nylon 6, Nylon 66, other polyamides, Polyaramide, a polyether ketone, polyoxymethylene, a polyoxyethylene, polyurethane, polysulfone, polyether sulphone, and polyvinylidene fluoride.

[0047] The glass transition point T_g indicated in the following example was measured with 20-degree-C heating rate for /by DSC (differential scan heating-value method), and it asked for it.

[0048] Ethylene was taught to the reactor of example 1 1.5dm³, and 3 was added 600cm of toluene solutions of the norbornene of concentration 85% of the weight. Ethylene was introduced, it pressurized several times (6 bars), and the solution was saturated with ethylene. The pressure was set as 6.0 bars (gage pressure), 3 was introduced into the reactor 5cm (the molecular weight by 10.1% of the weight of methyl aluminoxane and the depression of freezing point is 1300g/mol) of toluene solutions of methyl aluminoxane, and this mixture was agitated at 70 degrees C for 15 minutes. The solution obtained in 5cm 3 of toluene solutions of methyl aluminoxane by dissolving 1.5mg 2 chlorination isopropanal pyrene (1-indenyl) cyclopentadienylzirconium was added after the preliminary activation for 15 minutes. ((Just to add hydrogen before addition of a catalyst, in order to adjust molecular weight) What is necessary is) .

[0049] The pressure of ethylene was held to 6.0 bars by carrying out the polymerization of this mixture at 70 degrees C for 1 hour, agitating (750rpm), and carrying out measuring installation of the ethylene further at this time.

[0050] The reaction solution was sampled in the container, it introduced into the acetone of 5dm(s)3 promptly, this mixture was agitated for 10 minutes, and, subsequently precipitate was carried out the ** exception. The hydrochloric acid and acetone of concentration washed the filter cake several times by turns 10%. The cake was washed until it finally became neutrality, and it agitated with the acetone. Thus, the washed polymer was carried out the ** exception and it dried at the pressure of 0.2 bars, and the temperature of 80 degrees C for 15 hours. The 41g colorless polymer was obtained. The viscosity number of this polymer is 64cm³/g, and it was acquired by measurement that glass transition temperature is 197 degrees C. According to thermal analysis (DSC), the melting peak (melting peak) was not accepted in the range of 20-220 degrees C.

[0051] Ethylene was taught to the reactor of example 2 (example of comparison over example 1) 1.5dm³, and 3 was added 575cm of toluene solutions of the norbornene of concentration 85% of the weight. Ethylene was introduced, it pressurized several times (6 bars), and the solution was saturated with ethylene. The pressure was set as 6.0 bars (gage pressure), 3 was introduced into the reactor 5cm (the molecular weight by 10.1% of the weight of methyl aluminoxane and the depression of freezing point is 1300g/mol) of toluene solutions of methyl aluminoxane, and this mixture was agitated at 70 degrees C for 15 minutes. The solution obtained by dissolving a 10.0mg 2 chlorination rac dimethylsilyl-screw-(1-indenyl) zirconium in 5cm 3 of toluene solutions of methyl aluminoxane was added after the preliminary activation for 15 minutes. ((Just to add hydrogen before addition of a catalyst, in order to adjust molecular weight) What is necessary is) .

[0052] The pressure of ethylene was held to 6.0 bars by carrying out the polymerization of this mixture at 70 degrees C for 1 hour, agitating (750rpm), and carrying out measuring installation of the ethylene further at this time.

[0053] The reaction solution was sampled in the container, it introduced into the acetone of 5dm(s)3 promptly, this mixture was agitated for 10 minutes, and, subsequently precipitate was carried out the ** exception. The hydrochloric acid and acetone of concentration washed the filter cake several times by turns 10%. The cake was washed until it finally became neutrality, and it agitated with the acetone. Thus, the washed polymer was carried out the ** exception and it dried at the pressure of 0.2 bars, and the temperature of 80 degrees C for 15 hours. The 23g opaque white polymer was obtained. The viscosity number of this polymer is 123cm³/g, and it was acquired by measurement that glass transition temperature is 175 degrees C. According to thermal analysis (DSC), a melting peak is acquired at 127 degrees C, and this is equivalent to the heat of fusion of 0.540 J/g, and is considered to be what is depended on the ethylene polymer of a partial crystalline substance.

[0054] Subsequently Flushing of the polymerization reactor which 75dm(s)3 which attached example 3 agitator dried was carried out with ethylene with nitrogen, and 27.2kg norbornene melting liquid was prepared at 80 degrees C. Agitating, the reactor was held in temperature of 80 degrees C, and it pressurized with 20 bars (gage pressure) ethylene.

[0055] 3 was introduced into the reactor 500cm (the molecular weight by 10.1% of the weight of methyl aluminoxane and the depression of freezing point is 1300g/mol) of toluene solutions of methyl aluminoxane, this mixture was agitated at 80 degrees C for 15 minutes, and the pressure of ethylene was held to 20 bars by carrying out measuring

installation of the ethylene further at this time. In parallel to this, it dissolved into 500cm³ of toluene solutions of methyl aluminoxane, and preliminary activation of the 52mg 2-chlorination isopropanol pyrene (1-indenyl) cyclopentadienylzirconium was carried out by putting for 15 minutes. Subsequently, measuring installation of the solution of this complex was carried out into the reactor. The polymerization was performed at 80 degrees C for 1.1 hours, agitating (750rpm), and the pressure of ethylene was held to 20 bars by carrying out measuring installation of the ethylene further at this time. Subsequently, reactor contents were promptly sampled in the churning container which taught the isopropanol of 3 200cm (as a halt agent). Deposit precipitate of this mixture was carried out into the acetone of 500dm(s)³, it agitated for 10 minutes and, subsequently precipitate was carried out the ** exception.

[0056] The polymer which carried out separation extraction was mixed with the mixture of 3-N hydrochloric acid of the two sections, and the ethanol of the one section, and this mixture was agitated for 2 hours. After carrying out a ** exception again, the polymer was washed with water until it became neutrality, and it dried by the temperature of 80 degrees C, and the pressure of 0.2 bars for 15 hours.

[0057] The 7.4kg colorless polymer was obtained. The viscosity number of this polymer was 66cm³/g, and glass transition temperature (T_g) was 155 degrees C. According to thermal analysis, the melting peak was not accepted in the range of 20-250 degrees C.

[0058] 3 and ethylene were taught to the reactor of example 41.5dm³ capacity 600cm of 85-% of the weight concentration solutions in toluene of norbornene. The solution was saturated with ethylene by several pressurization (1 bar) by ethylene. The pressure was set as 1.0 bars (gage pressure), 3 was introduced into the reactor 5cm (the molecular weight by 10.1% of the weight of methyl aluminoxane and the depression of freezing point is 1300g/mol) of toluene solutions of methyl aluminoxane, and this mixture was agitated for 15 minutes at 70 degrees C. The solution which added 1.0mg 2-chlorination isopropanol pyrene (1-indenyl) cyclopentadienylzirconium into 5cm³ of toluene solutions of methyl aluminoxane, and was obtained was added after the preliminary activation for 15 minutes. ((Just to add hydrogen, before adding a catalyst, in order to adjust molecular weight) What is necessary is).

[0059] The pressure of ethylene was held to 1.0 bars by carrying out the polymerization of this mixture at 70 degrees C for 1 hour, agitating (750rpm), and carrying out measuring installation of the ethylene further at this time.

[0060] The reaction solution was sampled in the container and it was promptly dropped into the acetone of 5dm(s)³, and this mixture was agitated for 10 minutes and precipitate subsequently generated was carried out the ** exception. The hydrochloric acid and acetone of concentration washed this filter cake several times by turns 10%. The cake was washed until it finally became neutrality, and it agitated with the acetone. Thus, the polymer washed and obtained was carried out the ** exception, and it dried by the temperature of 80 degrees C, and the pressure of 0.2 bars for 15 hours.

[0061] The 12g colorless polymer was obtained. The viscosity number of this polymer was 40cm³/g, and glass transition temperature was 239 degrees C. According to thermal analysis (DSC), the melting peak was not accepted in 20-250 degrees C.

[0062] 3 and ethylene were taught to the reactor of example 51.5dm³ capacity 600cm of 85-% of the weight concentration solutions in toluene of norbornene. The solution was saturated with ethylene by several pressurization (6 bars) by ethylene. The pressure was set as 6.0 bars (gage pressure), 3 was introduced into the reactor 5cm (the molecular weight by 10.1% of the weight of methyl aluminoxane and the depression of freezing point is 1300g/mol) of toluene solutions of methyl aluminoxane, and this mixture was agitated for 15 minutes at 70 degrees C. The solution which added the 5.3mg 2-chlorination isopropanol pyrene (1-indenyl)-3-methylcyclopentadienyl zirconium (1:1 mixture of a racemic form and a meso form) into 5cm³ of toluene solutions of methyl aluminoxane, and was obtained was added after the preliminary activation for 15 minutes. ((Just to add hydrogen, before adding a catalyst, in order to adjust molecular weight) What is necessary is).

[0063] The pressure of ethylene was held to 6.0 bars by carrying out the polymerization of this mixture at 70 degrees C for 1 hour, agitating (750rpm), and carrying out measuring installation of the ethylene further at this time.

[0064] The reaction solution was sampled in the container and it was promptly dropped into the acetone of 5dm(s)³, and this mixture was agitated for 10 minutes and precipitate subsequently generated was carried out the ** exception. The hydrochloric acid and acetone of concentration washed this filter cake several times by turns 10%. The cake was washed until it finally became neutrality, and it agitated with the acetone. Thus, the polymer washed and obtained was carried out the ** exception, and it dried by the temperature of 80 degrees C, and the pressure of 0.2 bars for 15 hours.

[0065] The 56g colorless polymer was obtained. The viscosity number of this polymer was 95cm³/g, and glass transition temperature was 168 degrees C. According to thermal analysis (DSC), the melting peak was not accepted in 20-250 degrees C.

[0066] 3 and ethylene were taught to the reactor of example 61.5dm³ capacity 600cm of 85-% of the weight concentration solutions in toluene of norbornene. The solution was saturated with ethylene by several pressurization (6

bars) by ethylene. The pressure was set as 6.0 bars (gage pressure), 3 was introduced into the reactor 5cm (the molecular weight by 10.1% of the weight of methyl aluminoxane and the depression of freezing point is 1300g/mol) of toluene solutions of methyl aluminoxane, and, subsequently this mixture was agitated for 15 minutes at 70 degrees C. The solution which added 1.5mg 2 chlorination dimethylsilyl (1-indenyl) cyclopentadienylzirconium into 5cm 3 of toluene solutions of methyl aluminoxane, and was obtained was added after the preliminary activation for 15 minutes. ((Just to add hydrogen, before adding a catalyst, in order to adjust molecular weight) What is necessary is) .

[0067] The pressure of ethylene was held to 6.0 bars by carrying out the polymerization of this mixture at 70 degrees C for 1 hour, agitating (750rpm), and carrying out measuring installation of the ethylene further at this time.

[0068] The reaction solution was sampled in the container and it was promptly dropped into the acetone of 5dm(s)3, and this mixture was agitated for 10 minutes and precipitate subsequently generated was carried out the ** exception. The hydrochloric acid and acetone of concentration washed this filter cake several times by turns 10%. The cake was washed until it finally became neutrality, and it agitated with the acetone. Thus, the polymer washed and obtained was carried out the ** exception, and it dried by the temperature of 80 degrees C, and the pressure of 0.2 bars for 15 hours.

[0069] The 16g colorless polymer was obtained. The viscosity number of this polymer was 46cm³/g, and glass transition temperature was 215 degrees C. According to thermal analysis (DSC), the heat of fusion was not measured.

[0070] 3 and ethylene were taught to the reactor of example 7 (example of comparison over example 1) 1.5dm³ capacity 600cm of 85-% of the weight concentration solutions in toluene of norbornene. The solution was saturated with ethylene by several pressurization (6 bars) by ethylene. The pressure was set as 6.0 bars (gage pressure), 3 was introduced into the reactor 5cm (the molecular weight by 10.1% of the weight of methyl aluminoxane and the depression of freezing point is 1300g/mol) of toluene solutions of methyl aluminoxane, and this mixture was agitated for 15 minutes at 70 degrees C. The solution which added 2.7mg 2 chlorination diphenylmethylene (9-fluorenyl) cyclopentadienylzirconium into 5cm 3 of toluene solutions of methyl aluminoxane, and was obtained was added after the preliminary activation for 15 minutes.

[0071] The pressure of ethylene was held to 6.0 bars by carrying out the polymerization of this mixture at 70 degrees C for 1 hour, agitating (750rpm), and carrying out measuring installation of the ethylene further at this time.

[0072] The reaction solution was sampled in the container and it was promptly dropped into the acetone of 5dm(s)3, and this mixture was agitated for 10 minutes and precipitate subsequently generated was carried out the ** exception.

[0073] The hydrochloric acid and acetone of concentration washed the obtained solid-state several times by turns 10%. The solid-state was washed until it became neutrality, and it agitated with the acetone again. Thus, the polymer washed and obtained was carried out the ** exception, and it dried by the temperature of 80 degrees C, and the pressure of 0.2 bars for 15 hours.

[0074] The 59g colorless polymer was obtained. The viscosity number of this polymer was 172cm³/g, and glass transition temperature T_g was 160 degrees C (Table 1).

[0075] 3 was taught to the autoclave (what fully carried out Flushing beforehand by ethene) of example 8 1.5dm³ capacity 600cm of 85-% of the weight concentration solutions in toluene of norbornene. The solution was saturated with ethene by several pressurization (6 bars) by ethene. Thus, to the prepared reactor, measuring installation of 3 was carried out in the form of a counterflow 5cm (the molecular weight by 10.1% of the weight of methyl aluminoxane and the depression of freezing point is 1300g/mol) of toluene solutions of methyl aluminoxane, and this mixture was agitated for 30 minutes at 70 degrees C. The solution which added 1.0mg 2 chlorination isopropanal pyrene (4, 5-benzo-1-indenyl) cyclopentadienylzirconium into 5cm 3 of toluene solutions of methyl aluminoxane, and was obtained was added after the preliminary activation for 15 minutes. (When adjusting molecular weight from hydrogen, an autoclave can be pressurized from hydrogen in this phase) .

[0076] The pressure of ethene was held to 6 bars (gage pressure of 6 bars) by carrying out the polymerization of this mixture for 1 hour, agitating (750rpm), and carrying out measuring installation of the ethene further at this time. After termination of reaction time, polymerization mixture was sampled in the container and it introduced promptly into the acetone of 5dm(s)3, and this mixture was agitated for 10 minutes and precipitate subsequently generated was carried out the ** exception. The hydrochloric acid and acetone of concentration washed the filter cake by a unit of 3 times by turns 10%. After washing with water and agitating with an acetone again until it finally became neutrality, it carried out the ** exception. Thus, the polymer refined and obtained was dried by the temperature of 80 degrees C, and reduced pressure (0.2 bars) for 15 hours.

[0077] The 12g colorless polymer was obtained after desiccation. The glass transition temperature of this polymer is 180 degrees C, and the viscosity number repeated the procedure of a publication in the example 8 except having used 2 chlorination dimethylsilyl (4, 5-benzo-1-indenyl) cyclopentadienylzirconium of 94mg of examples which were 96cm³/g.

[0078] The 4.8g colorless polymer was obtained after [REDACTED] cation. The glass transition temperature of this polymer was 224 degrees C, and the viscosity number was 56cm³/g.

[0079]

[Table 1]

表1： 指示された温度と圧力における重合

実施例 番号	メタロセン (Mc)	温度 (°C)	圧力 (bar)	Mcの量 (mg)	収量 (g)	VN (cm ³ /g)	T _g (°C)	方法 (トルエン)
1	A	70	6	1.5	41	67	197	85%濃度溶液
2	B	70	6	10	19	129	169	85%濃度溶液
3	A	80	20	32	7400	66	155	バルク
4	A	70	1	1.0	12	40	239	85%濃度溶液
5	C	70	6	5.3	56	95	168	85%濃度溶液
6	D	70	6	8.5	16	46	215	85%濃度溶液
7	E	70	6	1.8	59	172	160	85%濃度溶液
8	F	70	6	1.0	12	96	180	85%濃度溶液
9	G	70	6	4.0	4.8	56	224	85%濃度溶液

Mc = メタロセン

A = 二塩化イソプロピレン- (1-インデニル) -シクロペンタジエニルジルコニウム

B = 二塩化ジメチルシリル-ビス- (1-インデニル) -ジルコニウム

C = 二塩化イソプロピレン- (1-インデニル) -3-メチルシクロペンタジエニルジルコニウム

D = 二塩化ジメチルシリル- (1-インデニル) -シクロペンタジエニルジルコニウム

E = 二塩化ジフェニルメチレン- (9-フルオレニル) -シクロペンタジエニルジルコニウム

F = 二塩化イソプロピレン- (4, 5-ベンゾ-1-インデニル) -シクロペンタジエニルジルコニウム

G = 二塩化ジメチルシリル- (4, 5-ベンゾ-1-インデニル) -シクロペンタジエニルジルコニウム

[Table 2]

表2： 実施例1， 2， 7， 8， および9からのシクロレフィンコポリマーの機械的特性； 引張試験 (DIN 53457, インストロン 4302)

	実施例1 からのポリマー	実施例2 からのポリマー	実施例7 からのポリマー	実施例8 からのポリマー	実施例9 からのポリマー
引張強さ (MPa)	61.40	64.54	44.84	63.73	59.50
破断点伸び (%)	3.60	3.58	3.36	3.55	3.30

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-271628

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 232/08	M N V	7242-4 J		
4/642	M F G	9053-4 J		
4/76	M F H	7242-4 J		
210/00	M J R	9053-4 J		

審査請求 未請求 発明の数 7 O L (全 16 頁)

(21)出願番号	特願平6-16541	(71)出願人	590000145 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル ト・アム・マイン (番地なし)
(22)出願日	平成6年(1994)2月10日	(72)発明者	ミヒャエル・アウルバッハ ドイツ連邦共和国デー-65719 ホフハイ ム/タウヌス, ラインガウシュトラッセ 61
(31)優先権主張番号	P 4 3 0 4 3 0 7 : 0	(72)発明者	ミヒャエル・ヨアヒム・プレクナー ドイツ連邦共和国デー-60529 フランク フルト・アム・マイン, ガイゼンハイマ ー・シュトラッセ 90
(32)優先日	1993年2月12日	(74)代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外5名)
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		最終頁に続く

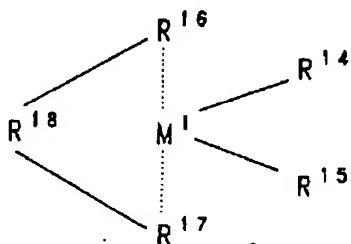
(54)【発明の名称】 シクロオレフィンコポリマーの製造法

(57)【要約】

【目的】 本発明はシクロオレフィンコポリマーの製造法を提供する。

【構成】 式

【化1】



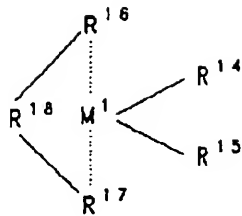
(式中、 R^{16} はシクロペンタジエニルであり、 R^{17} はインデニルである)で示される非対称メタロセン化合物と助触媒とを含んだ触媒系の存在下で、多環式オレフィン、エチレン、ならびに必要なに応じて非環式オレフィンおよび/または単環式オレフィンを重合させることによって、高い引張強さを有する透明なシクロオレフィンコポリマーが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式X I

*【化1】

*

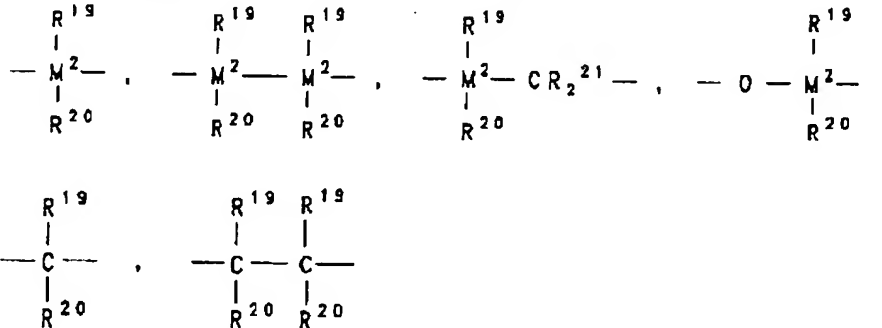


(X I)

(式中、

M¹はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、またはタンタルであり、R¹⁴とR¹⁵は同一または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、C₁~C₁₀アルキル基、C₁~C₁₀アルコキシ※10※基、C₆~C₁₀アリール基、C₆~C₁₀アリールオキシ基、C₂~C₁₀アルケニル基、C₇~C₄₀アリールアルキル基、またはC₇~C₄₀アリールアルケニル基であり、R¹⁶は

【化2】



=BR¹⁹、=AlR¹⁹、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO、=SO₂、=NR¹⁹、=CO、=PR¹⁹、または=P(O)R¹⁹であって、このときR¹⁹、R²⁰、およびR²¹は同一または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、C₁~C₁₀アルキル基、C₁~C₁₀フルオロアルキル基、C₆~C₁₀フルオロアリール基、C₆~C₁₀アリール基、C₁~C₁₀アルコキシ基、C₂~C₁₀アルケニル基、C₇~C₄₀アリールアルキル基、C₆~C₄₀アリールアルケニル基、またはC₇~C₄₀アルキルアリール基であるか、あるいはR¹⁹とR²⁰またはR¹⁹とR²¹がそれぞれの場合においてそれらを連結している原子と一

緒になって環を形成しており、

M²はケイ素、ゲルマニウム、または錫であり、R¹⁶はシクロペンタジエニル基であり、そしてR¹⁷はインデニル基である)で示される少なくとも1種のメタロセンと少なくとも1種の助触媒とを含んだ触媒の存在下において、20~150℃の温度および0.01~64バールの圧力にて、

モノマーの全重量を基準として0.1~99.9重量%の式I、II、III、IV、V、またはVI

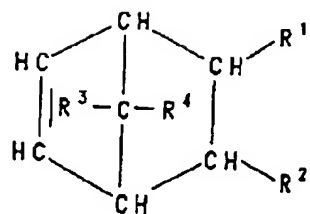
【化3】

(3)

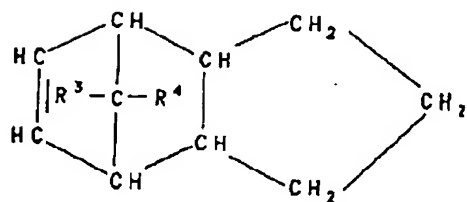
特開平6-271628

3

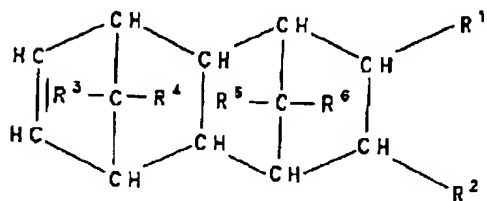
4



(I).



(II).



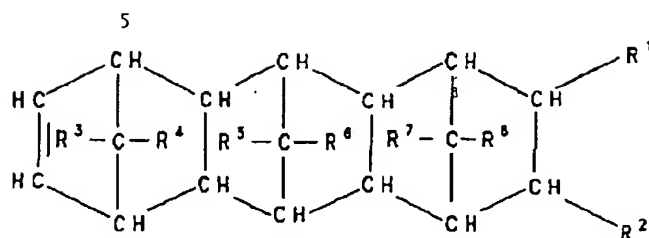
(III).

[化4]

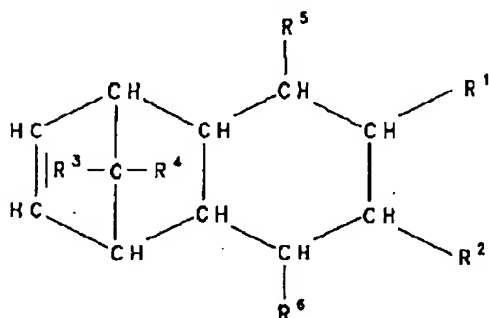
(4)

特開平6-271628

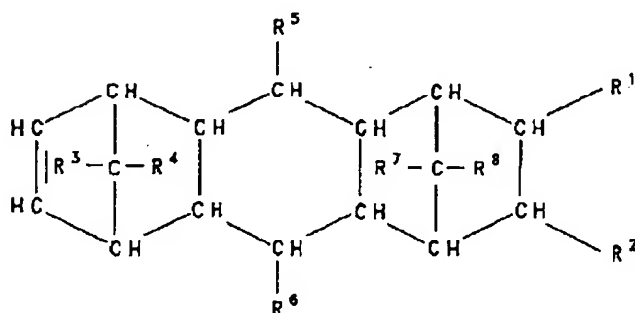
6



(IV),



(V),



(VI),

(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , および R^8 は同一または異なっていて、水素原子もしくは炭化水素基であり、このときそれぞれの式における同じ表示の基は異なった意味を有してもよい) で示される少なくとも1種の多環式オレフィン; モノマーの全重量を基準として0~99.9重量%の式VII

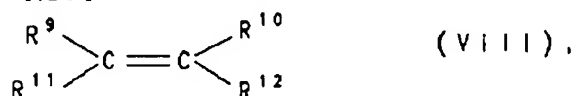
【化5】



(VII),

(式中、 n は2~10である) で示されるシクロオレフィン; モノマーの全重量を基準として0.1~99.9重量%のエチレン; およびモノマーの全重量を基準として0~99.9重量%の式VIII

【化6】



(VIII),

(式中、 R^9 , R^{10} , R^{11} , および R^{12} は同一または異なっていて、水素原子もしくは炭化水素基である) で示

される少なくとも1種の非環式1-オレフィン; を重合させることによってシクロオレフィンコポリマーを製造する方法。

【請求項2】 重合が、液体シクロオレフィン中またはシクロオレフィン溶液中で行われる、請求項1記載の製造法。

【請求項3】 使用される前記式XIのメタロセンが、二塩化イソプロピレン- (1-インデニル) シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化イソプロピレン- (1-インデニル) -2-メチルシクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化エチレン- (1-インデニル) シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化メチルフェニルメチレン- (1-インデニル) シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジフェニルメチレン- (1-インデニル) シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジメチルシリル- (1-インデニル) シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化メチルフェニルシリル- (1-インデニル) シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジフェニルシリル- (1-インデニル) シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化イソプロピレン- (1-インデニル) シクロペンタジエニルチタン、二塩化イソプロピレン- (1-インデニル) -2-メチルシクロペンタ

30

40

50

ジエニルチタン、二塩化メチルフェニルメチレン-（1-インデニル）シクロペンタジエニルチタン、二塩化ジフェニルメチレン-（1-インデニル）シクロペンタジエニルチタン、二塩化ジメチルシリル-（1-インデニル）シクロペンタジエニルチタン、二塩化メチルフェニルシリル-（1-インデニル）シクロペンタジエニルチタン、二塩化ジフェニルシリル-（1-インデニル）シクロペンタジエニルチタン、二塩化ジメチルシリル-（4, 5-ベンゾ-1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジフェニルメチレン-（4, 5-ベンゾ-1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジメチル-（4, 5-ベンゾ-1-インデニル）（メチル-1-シクロペンタジエニル）ジルコニウム、二塩化イソプロピレン-（4, 5-ベンゾ-1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化イソプロピレン-（2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、またはこれら触媒の少なくとも2種の混合物である、請求項1記載の製造法。

【請求項4】 使用される前記助触媒がアルミノキサンである、請求項1～3の一項以上に記載の製造法。

【請求項5】 前記多環式オレフィンがノルボルネンまたはテトラシクロドデセンである、請求項1～4の一項以上に記載の製造法。

【請求項6】 ノルボルネンとエチレンとのコポリマーが製造される、請求項1～4のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項7】 請求項1～6の一項以上に記載の製造法によって製造することのできるシクロオレフィンコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高い引張強さを有する透明なシクロオレフィンコポリマーを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 文献によれば、メタロセン／アルミノキサン触媒系を使用してシクロオレフィンホモポリマーおよびシクロオレフィンコポリマーを製造することが知られている。重合は環状を保持しつつ進行し、溶液重合や塊状重合の形で行うことができる。使用される溶媒は、例えば炭化水素である。

【0003】 シクロオレフィンコポリマーは高いシクロオレフィン含量にて製造することができ、高いガラス転移温度を有する。これに関連して高い熱的形狀安定性も備えており、このためこれらのポリマーは熱可塑性成形コンパウンドとして使用するのに適している。

【0004】 メタロセン技術によって造られたシクロオレフィンコポリマーにおいては、2つの系列の特性を明確に区別することができる。ミラー対称（mirror symmetry）を有するメタロセンを使用して製造したシクロオレフィンコポリマーは比較的低い引張強さをもつ。これに比較して、 C_2 対称を有するメタロセンを使用して製造したシクロオレフィンコポリマーは高い引張強さをもつ（表2参照）。しかしながら、エチレンの存在下でのシクロオレフィンの重合においては、 C_2 対称を有するメタロセンはさらに、部分結晶質のエチレンポリマーを形成し、このエチレンポリマーはシクロオレフィンコポリマーの透明性を悪化させる。したがって、 C_2 対称のメタロセンを使用して製造されたシクロオレフィンポリマーが示す高い引張強さをもった透明なシクロオレフィンポリマーを製造するには、粗製物のさらなる処理〔例えばEP447072に記載の多段階濾過（これにより形成された部分結晶質のエチレンポリマーが除去される）〕が必要となる。

【0005】 本発明の目的は、 C_2 対称を有するメタロセンを使用して製造されたシクロオレフィンコポリマーと同等程度の高い引張強さをもち、且つ透明であるようなエチレン含有シクロオレフィンコポリマーが得られる方法を見いだすことにある。

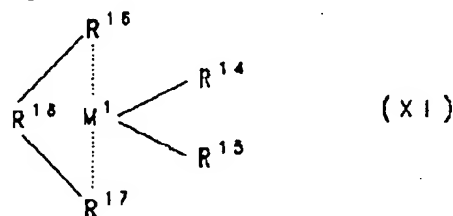
【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的は特定の非対称メタロセン（asymmetrical metallocene）を使用することによって達成できることが見いだされた。

【0007】 重合は、液体シクロオレフィン中またはシクロオレフィン溶液中で行われ、このとき圧力を1バール以上にするのが有利である。

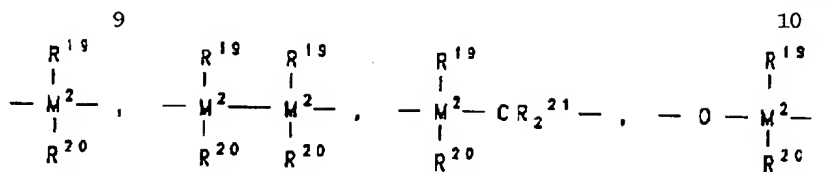
【0008】 したがって本発明は、式X I

【化7】



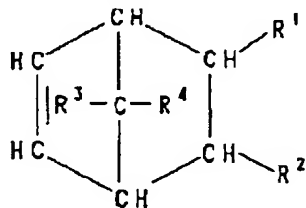
（式中、 M' はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、またはタンタルであり、 R^{14} と R^{15} は同一または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{10}$ アリールアルキル基、または $C_6 \sim C_{10}$ アリールアルケニル基であり、 R^{16} は

【化8】

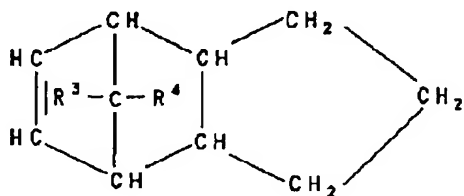


$=\text{BR}^{19}$, $=\text{AlR}^{19}$, $-\text{Ge}-$, $-\text{Sn}-$, $-\text{O}-$,
 $-\text{S}-$, $=\text{SO}$, $=\text{SO}_2$, $=\text{NR}^{19}$, $=\text{CO}$, $=\text{PR}^{19}$,
 または $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{19}$ であって、このとき R^{19} , R^{20} ,
 および R^{21} は同一または異なっていて、水素原子、
 ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ フルオ
 ロアルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ フルオロアリール基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$
 アリール基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコキシ基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アル
 ケニル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アリールアルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ ア
 リールアルケニル基、または $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アルキルアリー
 ル基であるか、あるいは R^{19} と R^{20} または R^{19} と R^{21} が*

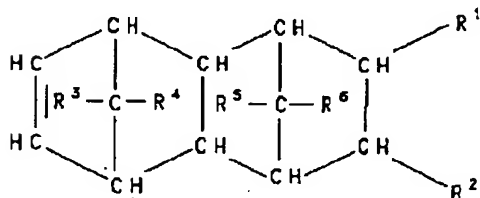
* それぞれの場合においてそれらを連結している原子と一
 緒になって環を形成しており、 M^2 はケイ素、ゲルマニ
 ウム、または錫であり、 R^{19} はシクロペンタジエニル基
 であり、そして R^{21} はインデニル基である) で示される
 少なくとも1種のメタロセンと少なくとも1種の助触媒
 とを含んだ触媒の存在下において、 $-78 \sim 150^\circ\text{C}$ の
 温度および $0.01 \sim 64$ バールの圧力にて、モノマー
 の全重量を基準として $0.1 \sim 99.9$ 重量% の式 I,
 II, III, IV, V, または VI
 【化9】



(I),



(II),



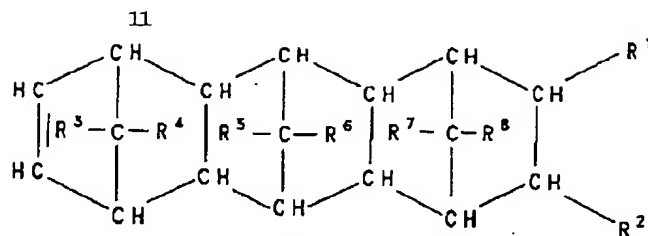
(III),

【化10】

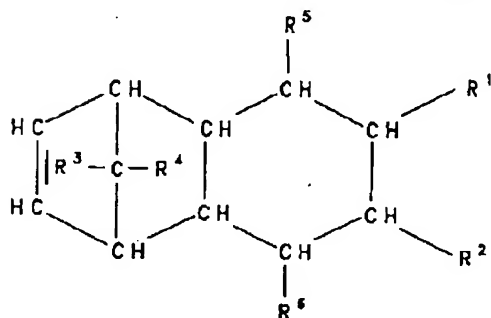
(7)

特開平6-271628

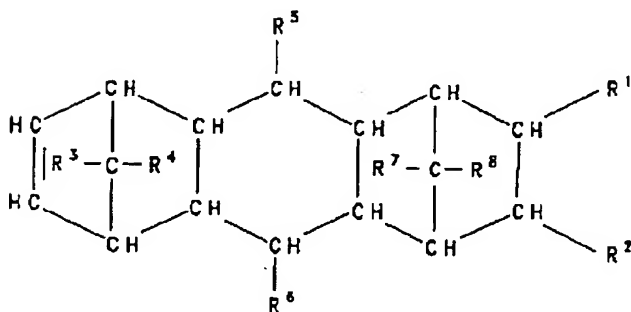
12



(IV),



(V),



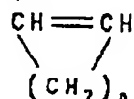
(VI),

(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$, および R^8 は同一または異なっていて、水素原子もしくは炭化水素基であり、このときそれぞれの式における同じ表示の基は異なった意味を有してもよい) で示される少なく*

*とも1種が多環式オレフィン; モノマーの全重量を基準

30 として0~99.9重量%の式VII

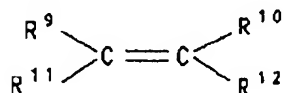
【化11】



(VII),

(式中、 n は2~10である) で示されるシクロオレフィン; モノマーの全重量を基準として0.1~99.9重量%のエチレン; およびモノマーの全重量を基準として0~99.9重量%の式VIII

【化12】



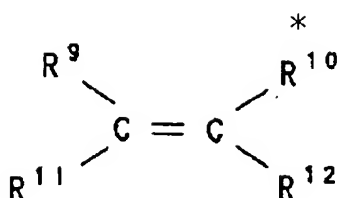
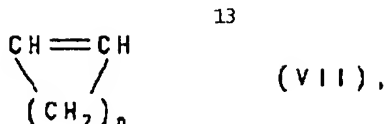
(VIII),

(式中、 R^9, R^{10}, R^{11} , および R^{12} は同一または異なっていて、水素原子もしくは炭化水素基である) で示される少なくとも1種の非環式1-オレフィン; を重合させることによってシクロオレフィンコポリマーを製造する方法を提供する。

【0009】本発明の方法においては、式I, II, III, IV, V, またはVIで示される少なくとも1種が多環式オレフィン〔好ましくは式IまたはIIのシクロオレフィンであって、このとき $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$, および R^8 は同一または異なっていて、水素原子もしくは炭化水素基(好ましくは、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基もしくは $C_1 \sim C_6$ アルキル基であって、このときそれぞれの式における同じ表示の基は異なった意味を有してもよい)〕が重合される。

【0010】必要に応じて、式VII

【化13】



(VIII)

〔式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} は同一または異なっていて、水素原子もしくは炭化水素基（好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アリール基および $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキル基である）で示される非環式1-オレフィンも使用される。好ましいのはプロピレンである。〕

【0011】多環式オレフィン（好ましくは式IおよびIIIの多環式オレフィン）とエチレンとのコポリマーが特に好ましい。

【0012】特に好ましい多環式オレフィンはノルボルネンとテトラシクロドデセンであり、これらは $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキルで置換されていてもよい。これらの多環式オレフィンはエチレンと共重合させるのが好ましく、特に重要なのはエチレン/ノルボルネンコポリマーである。

【0013】モノマーの全重量を基準として、式I、II、III、IV、V、またはVIの多環式オレフィンは0.1～99.9重量%の量にて使用され、また式VIIの単環式オレフィンは0～99.9重量%の量にて使用される。

【0014】使用されるエチレンと非環式オレフィンの濃度は、ある与えられた圧力と温度における反応媒体に対する溶解度によって求められる。

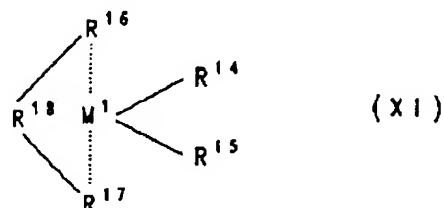
【0015】多環式オレフィン、単環式オレフィン、および非環式オレフィンは、それぞれのタイプの2つ以上のオレフィンの混合物も含むものとする。このことは、本発明の方法によって、多環式のホモポリマーやビコポリマー（bicopolymer）の他に、ターコポリマー（tercopolymers）やマルチコポリマー（multicopolymers）も製造できる、ということの意味している。式VIIIのシクロオレフィンとエチレンとの（必要に応じて式VIIIの非環式オレフィンとの）コポリマーも、本発明の方法によって有利に製造することができる。

【0016】式VIIIのシクロオレフィンの中で好ましいのはシクロペンテンであり、置換されていてもよい。

【0017】本発明の方法において使用される触媒は、少なくとも1種の助触媒と式XI

〔化15〕

*（式中、 n は2～10の数である）で示される単環式オレフィンも使用される。他のコモノマーはエチレンである。必要に応じて、式VIII〔化14〕



で示される少なくとも1種のメタロセン（遷移金属成分）を含む。

【0018】式XIにおいて、 M^1 はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、およびタンタルを含む群から選ばれる金属であり、好ましいのはジルコニウムとハフニウムである。ジルコニウムを使用するのが特に好ましい。

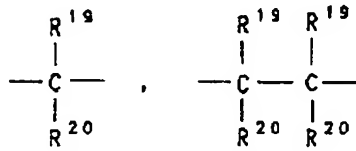
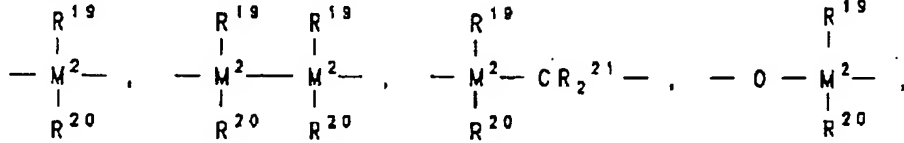
【0019】 R^{14} と R^{15} は同一または異なっていて、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基（好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキル基）、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコキシ基（好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルコキシ基）、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール基（好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_9$ アリール基）、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールオキシ基（好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_9$ アリールオキシ基）、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルケニル基（好ましくは $\text{C}_2 \sim \text{C}_9$ アルケニル基）、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アリールアルキル基（好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_9$ アリールアルキル基）、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アルキルアリール基（好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アルキルアリール基）、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{10}$ アリールアルケニル基（好ましくは $\text{C}_8 \sim \text{C}_{10}$ アリールアルケニル基）、またはハロゲン原子（好ましくは塩素原子）である。

【0020】 R^{16} はシクロペンタジエニル基であり、 R^{17} はインデニル基であり、このとき必要に応じて、基 R^{16} と R^{17} の一方または両方が、同一または異なった1つ以上の基 R^{22} を有し、このとき R^{22} は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基（好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキル基）、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコキシ基（好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルコキシ基）、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール基（好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_9$ アリール基）、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールオキシ基（好ましくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_9$ アリールオキシ基）、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルケニル基（好ましくは $\text{C}_2 \sim \text{C}_9$ アルケニル基）、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アリールアルキル基（好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_9$ アリールアルキル基）、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アルキルアリール基（好ましくは $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アルキルアリール基）、または $\text{C}_8 \sim \text{C}_{10}$ アリールアルケニル

15

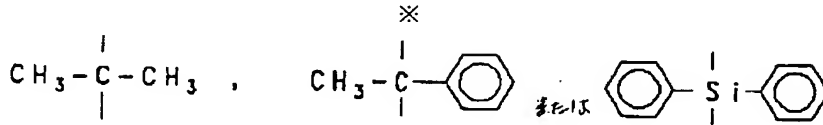
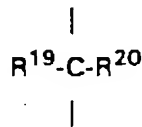
基（好ましくは $C_6 \sim C_{12}$ アリールアルケニル基）であるか、あるいはインデニル基 R^{17} の少なくとも2つの隣接基 R^{22} が一緒になって環系を形成する。

【0021】置換インデニル基 R^{17} の場合、2、4、5、6、および7位が置換されているのが好ましい。インデニル基 R^{17} の基 R^{22} が一緒になって環系を形成する*

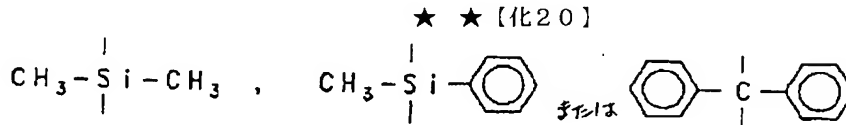


$=BR^{19}$ 、 $=AlR^{19}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{19}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{19}$ 、または $=P(O)R^{19}$ であって、このとき R^{19} 、 R^{20} 、および R^{21} は同一または異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_6 \sim C_{40}$ アリールアルケニル基、または $C_1 \sim C_{40}$ アルキルアリール基であるか、あるいは R^{19} と R^{20} または R^{19} と R^{21} がそれぞれの場合においてそれらを連結している原子と一緒に環を形成している。

【0023】好ましい R^{19} は
【化17】



あるいは



である。

【0024】 M^2 はケイ素、ゲルマニウム、または錫であって、好ましいのはケイ素またはゲルマニウムであり、特に好ましいのはケイ素である。

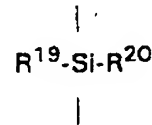
【0025】使用するのが好ましいメタロセンは、二塩 50

16

* 場合、この環系は単環式でも多環式でもよく、さらにまた置換基を有してもよい。

【0022】 R^{18} は基 R^{19} と R^{21} を連結している単数員または複数員のブリッジであり、好ましくは
【化16】

※または
20 【化18】



であり、特に好ましいのは
【化19】

化イソプロピレンー（1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化イソプロピレンー（1-インデニル）-2-メチルシクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化エチレンー（1-インデニル）シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化メチルフェニルメチレ

17

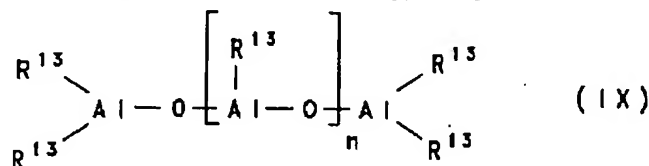
ン-(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジフェニルメチレン-(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジフェニルメチレン-[1-(5-イソプロピル)インデニル]シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジメチルシリル-(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化メチルフェニルシリル-(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジフェニルシリル-(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化イソプロピレン-(1-インデニル)シクロペンタジエニルチタン、二塩化イソプロピレン-(1-インデニル)-2-メチルシクロペンタジエニルチタン、二塩化メチルフェニルメチレン-(1-インデニル)シクロペンタジエニルチタン、二塩化ジフェニルメチレン-(1-インデニル)シクロペンタジエニルチタン、二塩化ジメチルシリル-(1-インデニル)シクロペンタジエニルチタン、二塩化メチルフェニルシリル-(1-インデニル)シクロペンタジエニルチタ *

18

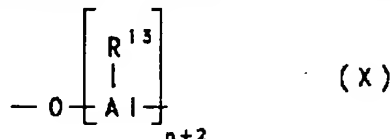
*ン、二塩化ジフェニルシリル-(1-インデニル)シクロペンタジエニルチタン、二塩化ジメチルシリル-(4,5-ベンゾ-1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジフェニルメチレン-(4,5-ベンゾ-1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化ジメチル-(4,5-ベンゾ-1-インデニル)(メチル-1-シクロペンタジエニル)ジルコニウム、二塩化イソプロピレン-(4,5-ベンゾ-1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、二塩化イソプロピレン-(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウム、またはこれらメタロセンの少なくとも2種の混合物である。特に好ましいのは二塩化イソプロピレン-(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウムである。

【0026】好ましい助触媒はアルミノキサン、特に線状タイプの式IX

【化21】



のアルミノキサンおよび/または環状タイプの式X ※ ※ 【化22】



のアルミノキサンであり、このとき式IXとXにおいてR¹³は同一または異なっていて、C₁~C₆アルキル基、フェニル基、またはベンジル基であり、nは2~50の整数である。好ましいC₁~C₆アルキル基はメチル、エチル、イソブチル、ブチル、またはネオペンチルであり、特に好ましいのはメチルである。nは0~50の整数であり、特に好ましいのは5~40である。

【0027】アルミノキサンは、公知の方法にしたがって種々の方法で製造することができる。例えばある1つの方法では、不活性溶媒(例えばトルエン)中でアルミニウム炭化水素化合物および/またはヒドライドアルミニウム(hydridoaluminum)炭化水素化合物と水とを反応させる(このとき水は、気体状、固体状、液体状、あるいは例えば結晶水として結合した形でもよい)。異なるアルキル基R¹³を有するアルミノキサンを製造するためには、所望する組成にしたがって2種の異なったトリアルキルアルミニウム(AlR₃+AlR'₃)を水と反応させる[S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9(1990)429, EP-A 302,424]。

【0028】アルミノキサンの正確な立体構造は明らかでない。

【0029】製造法に関係なく、アルミノキサン溶液はいずれも、種々の含量の未反応アルミニウム化合物(出発化合物)を含み、これが遊離形態または付加物の形で存在している。

【0030】アルミノキサンを支持体に施し、それを担持された形で懸濁液として使用することもできる。アルミノキサンを支持体(例えばシリカゲル)に施すための種々の方法が知られている(EP 92107331.8)。

【0031】メタロセンを重合反応に使用する前に、メタロセンを助触媒(特にアルミノキサン)で予備活性化することができる。これによって重合活性は大幅に増大する。

【0032】遷移金属化合物の予備活性化は溶液中で行われる。このときアルミノキサンの不活性炭化水素溶液中にメタロセンを溶解するのが好ましい。適切な不活性炭化水素は脂肪族もしくは芳香族の炭化水素である。トルエンを使用するのが好ましい。

【0033】溶液中のアルミノキサン濃度は、全溶液の重量を基準として約1重量%～飽和限界の範囲であり、好ましくは5～30重量%である。メタロセンは同じ濃度で使用することもできるが、アルミノキサン1モル当たり 10^{-4} ～1モルの量で使用するのが好ましい。予備活性化時間は5分～60時間であり、好ましくは5～60分である。予備活性化は $-78 \sim 100^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $0 \sim 70^{\circ}\text{C}$ ）の温度で行われる。

【0034】これらは予備重合させることもできるし、あるいは支持体に施すこともできる。予備重合に対しては、重合に使用されるオレフィンを使用するのが好ましい。

【0035】適切な支持体としては、例えばシリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミノキサン、または他の無機支持体材料がある。他の適切な支持体材料としてはポリオレフィンの微粉末がある。

【0036】本発明の方法のさらなる実施態様は、アルミノキサンの代わりに、あるいはアルミノキサンに加えて、式 $\text{R}_x\text{NH}_{4-x}\text{BR}'$ 、もしくは式 $\text{R}_x\text{PHBR}'$ で示される塩様化合物（salt-like compound）を助触媒として使用することを含む。前記式中、 $x=1, 2$, または3であり、Rは同一または異なっていてアルキル基またはアリール基であり、そしてR'はフッ素化もしくは部分フッ素化されていてもよいアリール基である。この場合においては、触媒は、特定の化合物の1種とメタロセンとの反応生成物を含む（EP-A 277 004）。

【0037】反応混合物に溶媒が加えられる場合、溶媒は従来の不活性溶媒であり、例えば脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、石油留分、水素化ディーゼル油留分、またはトルエン等がある。

【0038】メタロセンは、ラセミ化合物の形で使用するのが好ましい。メタロセン化合物は、遷移金属を基準として、反応器容積 1 dm^3 当たり遷移金属 $10^{-3} \sim 10^{-8}$ モル（好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-7}$ モル）の濃度にて使用される。アルミノキサンは、アルミニウムの含量を基準として、反応器容積 1 dm^3 当たり $10^{-4} \sim 10^{-1}$ モル（好ましくは $10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ モル）の濃度にて使用される。しかしながら、原理的にはより高い濃度も使用可能である。

【0039】コポリマーの製造に際しては、使用する多環式オレフィンと開鎖オレフィンとのモル比を広い範囲にわたって変えることができる。シクロオレフィン対開鎖オレフィンが3:1～100:1のモル比を使用するのが好ましい。重合温度、触媒成分の濃度、モル比、およびガス状開鎖オレフィンの圧力を選択することにより、モノマーの導入量をほとんどいかなる所望値に対しても調節することができる。環式成分は20～80モル%導入するのが好ましく、40～60モル%導入するのが特に好ましい。

【0040】重合は多段階工程で行うこともでき、これによりブロックコポリマーを形成させることもできる（P 42 05 416.8）。

【0041】さらに、形成されるポリマーの平均分子量は、水素の計量、触媒濃度の選択、あるいは温度の変化等、公知の方法にて調節することができる。

【0042】本発明のコポリマーの多分散性（ M_w/M_n ）はかなり狭く、1.9～3.5の値である。したがって、こうした特性分布によりこれらのポリマーは射出成形に特に適したものとなる。

【0043】本発明の方法は、部分結晶質のエチレンポリマーを含有しない非晶質シクロオレフィンコポリマーを製造するのに使用することができる。このコポリマーは透明かつ硬質であり、熱可塑的に加工することができる。引張強さ（DIN 53457による）は50～100MPaの範囲であり、好ましくは55～70MPaの範囲である。押出においても射出成形においても、 300°C の温度において分解反応や粘度低下（viscosity degradation）は認められない。

【0044】本発明にしたがって製造される材料は、押出品（例えばフィルム、ホース、パイプ、ロッド、およびファイバー）の製造に、さらにまた所望の形状とサイズを有する射出成形品の製造に特に適している。本発明の材料の重要な特性はその透明性にある。このことは、これらの材料から造られた押出品や射出成形品の光学的用途が極めて重要なものとなる。アッペ屈折計と後記実施例に記載の反応生成物の混合光（mixed light）を使用して測定した屈折率は1.520～1.555の範囲である。本発明の生成物は、屈折率がクラウンガラスのそれ（ $n=1.51$ ）に極めて近いので、種々の用途（例えばレンズ、プリズム、基板、光学データ記憶用フィルム、ビデオディスク用フィルム、およびコンパクトディスク用フィルム等）におけるガラスの代替品として、太陽電池のための被覆・収束用シートとして、パワー・オブティクス（power optics）のための被覆・分散用ディスクとして、そしてファイバーもしくはフィルムの形の光導波管として使用することができる。

【0045】耐衝撃性を改良した形においては、本発明の材料は、種々の産業分野での構造材料として使用することができる（P 42 13 219.3）。

【0046】本発明のポリマーはさらに、ポリマーアロイの製造に対しても使用することができる。ポリマーアロイは、熔融液の形で溶液の形で製造することができる。ポリマーアロイは、それぞれの場合において特定の用途向けの、成分の好ましい特性組み合わせを有している。以下に記載のポリマーは、本発明のポリマーと組み合わせてポリマーアロイの製造に使用することができる：ポリエチレン、ポリプロピレン、（エチレン/プロピレン）コポリマー、ポリブチレン、ポリ（4-メチル

ー1ーペンテン)、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、天然ゴム、ポリ(メチルメタクリレート)、他のポリメタクリレート、ポリアクリレート、(アクリレート/メタクリレート)コポリマー、ポリスチレン、(スチレン/アクリロニトリル)コポリマー、ビスフェノールAポリカーボネート、他のポリカーボネート、芳香族ポリエステルカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、非晶質ポリアクリレート、ナイロン-6、ナイロン-66、他のポリアミド、ポリアラミド、ポリエーテルケトン、ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、およびポリフッ化ビニリデン。

【0047】下記の実施例において記載されているガラス転移点 T_g は、DSC(示差走査熱量法)により20°C/分の加熱速度にて測定して求めた。

【0048】実施例1

1. 5 dm³の反応器にエチレンを仕込み、85重量%濃度のノルボルネンのトルエン溶液600 cm³を加えた。エチレンを導入して数回加圧し(6バール)、溶液をエチレンで飽和させた。圧力を6.0バール(ゲージ圧)に設定し、メチルアルミノキサン(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は1300 g/モル)5 cm³を反応器中に導入し、本混合物を70°Cで15分攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエン溶液5 cm³中に1.5 mgの二塩化イソプロピレン(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウムを溶解して得られた溶液を、15分の予備活性化後に加えた。(分子量を調節するためには、触媒の添加前に水素を加えればよい)。

【0049】本混合物を、攪拌しながら(750 rpm)70°Cで1時間重合させ、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を6.0バールに保持した。

【0050】反応溶液を容器に抜き取って速やかに5 dm³のアセトン中に導入し、本混合物を10分攪拌し、次いで沈殿物を濾別した。濾過ケーキを、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に数回洗浄した。最後に中性になるまでケーキを洗浄し、アセトンと共に攪拌した。このように洗浄したポリマーを濾別し、0.2バールの圧力および80°Cの温度にて15時間乾燥した。41 gの無色のポリマーが得られた。本ポリマーの粘度数は64 cm³/gであり、そしてガラス転移温度は197°Cであることが測定により得られた。熱分析(DSC)によれば、20~220°Cの範囲において溶融ピーク(melting peak)は認められなかった。

【0051】実施例2(実施例1に対する比較例)

1. 5 dm³の反応器にエチレンを仕込み、85重量%濃度のノルボルネンのトルエン溶液575 cm³を加えた。エチレンを導入して数回加圧し(6バール)、溶液

をエチレンで飽和させた。圧力を6.0バール(ゲージ圧)に設定し、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は1300 g/モル)5 cm³を反応器中に導入し、本混合物を70°Cで15分攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエン溶液5 cm³中に10.0 mgの二塩化racジメチルシリルビス(1-インデニル)ジルコニウムを溶解して得られた溶液を、15分の予備活性化後に加えた。(分子量を調節するためには、触媒の添加前に水素を加えればよい)。

【0052】本混合物を、攪拌しながら(750 rpm)70°Cで1時間重合させ、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を6.0バールに保持した。

【0053】反応溶液を容器に抜き取って速やかに5 dm³のアセトン中に導入し、本混合物を10分攪拌し、次いで沈殿物を濾別した。濾過ケーキを、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に数回洗浄した。最後に中性になるまでケーキを洗浄し、アセトンと共に攪拌した。このように洗浄したポリマーを濾別し、0.2バールの圧力および80°Cの温度にて15時間乾燥した。23 gの乳白ポリマーが得られた。本ポリマーの粘度数は123 cm³/gであり、そしてガラス転移温度は175°Cであることが測定により得られた。熱分析(DSC)によれば127°Cにて溶融ピークが得られ、これは0.540 J/gの融解熱に相当し、部分結晶質のエチレンポリマーによるものであると考えられる。

【0054】実施例3

攪拌機を取り付けた75 dm³の乾燥した重合反応器を、窒素で、次いでエチレンでフラッシングし、27.2 kgのノルボルネン溶液を80°Cにて仕込んだ。攪拌しながら、反応器を80°Cの温度に保持し、20バール(ゲージ圧)のエチレンで加圧した。

【0055】メチルアルミノキサンのトルエン溶液(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は1300 g/モル)500 cm³を反応器中に導入し、本混合物を80°Cで15分攪拌し、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を20バールに保持した。これと並行して、32 mgの二塩化イソプロピレン(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウムを、メチルアルミノキサンのトルエン溶液500 cm³中に溶解し、15分間静置することによって予備活性化させた。次いで、この錯体の溶液を反応器中に計量導入した。攪拌しながら(750 rpm)80°Cにて1.1時間重合を行い、このときエチレンをさらに計量導入することによってエチレンの圧力を20バールに保持した。次いで、200 cm³のイソプロパノール(停止剤として)を仕込んでおいた攪拌容器中に、反応器内容物を速やかに抜き取った。本混合物を500 dm³のアセトン中に析出沈殿させ、10

分間攪拌し、次いで沈殿物を濾別した。

【0056】分離採取したポリマーを、2部の3N塩酸と1部のエタノールとの混合物と混合し、本混合物を2時間攪拌した。再度濾別した後、ポリマーを中性になるまで水で洗浄し、80℃の温度および0.2バールの圧力にて15時間乾燥した。

【0057】7.4kgの無色ポリマーが得られた。本ポリマーの粘度数は66cm³/gであり、ガラス転移温度(T_g)は155℃であった。熱分析によれば、20~250℃の範囲に溶融ピークは認められなかった。

【0058】実施例4

1. 5dm³容量の反応器に、ノルボルネンのトルエン中85重量%濃度溶液600cm³とエチレンを仕込んだ。エチレンによる数回の加圧(1バール)によって、溶液をエチレンで飽和させた。圧力を1.0バール(ゲージ圧)に設定し、メチルアルミノキサン(トルエン溶液(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は1300g/モル)5cm³を反応器中に導入し、本混合物を70℃で15分間攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエン溶液5cm³中に1.0

mgの二塩化イソプロピレン(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウムを加えて得られた溶液を、15分の予備活性化後に加えた。(分子量を調節するためには、触媒を加える前に水素を加えればよい)。

【0059】攪拌しながら(750rpm)本混合物を70℃で1時間重合させ、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を1.0バールに保持した。

【0060】反応溶液を容器に抜き取って5dm³のアセトン中に速やかに滴下し、本混合物を10分間攪拌し、次いで生成した沈殿物を濾別した。この濾過ケーキを、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に数回洗浄した。最後に中性になるまでケーキを洗浄し、アセトンと共に攪拌した。このように洗浄して得られたポリマーを濾別し、80℃の温度および0.2バールの圧力にて15時間乾燥した。

【0061】12gの無色ポリマーが得られた。本ポリマーの粘度数は40cm³/gであり、ガラス転移温度は239℃であった。熱分析(DSC)によれば、20~250℃において溶融ピークは認められなかった。

【0062】実施例5

1. 5dm³容量の反応器に、ノルボルネンのトルエン中85重量%濃度溶液600cm³とエチレンを仕込んだ。エチレンによる数回の加圧(6バール)によって、溶液をエチレンで飽和させた。圧力を6.0バール(ゲージ圧)に設定し、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は1300g/モル)5cm³を反応器中に導入し、本混合物を70℃で15分間攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエン溶液5cm³中に5.3

mgの二塩化イソプロピレン(1-インデニル)-3-メチルシクロペンタジエニルジルコニウム(ラセミ形とメソ形の1:1混合物)を加えて得られた溶液を、15分の予備活性化後に加えた。(分子量を調節するためには、触媒を加える前に水素を加えればよい)。

【0063】攪拌しながら(750rpm)本混合物を70℃で1時間重合させ、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を6.0バールに保持した。

【0064】反応溶液を容器に抜き取って5dm³のアセトン中に速やかに滴下し、本混合物を10分間攪拌し、次いで生成した沈殿物を濾別した。この濾過ケーキを、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に数回洗浄した。最後に中性になるまでケーキを洗浄し、アセトンと共に攪拌した。このように洗浄して得られたポリマーを濾別し、80℃の温度および0.2バールの圧力にて15時間乾燥した。

【0065】56gの無色ポリマーが得られた。本ポリマーの粘度数は95cm³/gであり、ガラス転移温度は168℃であった。熱分析(DSC)によれば、20~250℃において溶融ピークは認められなかった。

【0066】実施例6

1. 5dm³容量の反応器に、ノルボルネンのトルエン中85重量%濃度溶液600cm³とエチレンとを仕込んだ。エチレンによる数回の加圧(6バール)によって、溶液をエチレンで飽和させた。圧力を6.0バール(ゲージ圧)に設定し、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は1300g/モル)5cm³を反応器中に導入し、次いで本混合物を70℃で15分間攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエン溶液5cm³中に1.5mgの二塩化ジメチルシリル(1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウムを加えて得られた溶液を、15分の予備活性化後に加えた。(分子量を調節するためには、触媒を加える前に水素を加えればよい)。

【0067】攪拌しながら(750rpm)本混合物を70℃で1時間重合させ、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を6.0バールに保持した。

【0068】反応溶液を容器に抜き取って5dm³のアセトン中に速やかに滴下し、本混合物を10分間攪拌し、次いで生成した沈殿物を濾別した。この濾過ケーキを、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に数回洗浄した。最後に中性になるまでケーキを洗浄し、アセトンと共に攪拌した。このように洗浄して得られたポリマーを濾別し、80℃の温度および0.2バールの圧力にて15時間乾燥した。

【0069】16gの無色ポリマーが得られた。本ポリマーの粘度数は46cm³/gであり、ガラス転移温度

は215℃であった。熱分析(DSC)によれば、融解熱は測定されなかった。

【0070】実施例7(実施例1に対する比較例)

1. 5 dm³容量の反応器に、ノルボルネンのトルエン中85重量%濃度溶液600 cm³とエチレンを仕込んだ。エチレンによる数回の加圧(6バール)によって、溶液をエチレンで飽和させた。圧力を6.0バール(ゲージ圧)に設定し、メチルアルミノキサン(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は1300 g/モル)5 cm³を反応器中に導入し、本混合物を70℃で15分間攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエン溶液5 cm³中に2.7 mgの二塩化ジフェニルメチレン(9-フルオレニル)シクロペンタジエニルジルコニウムを加えて得られた溶液を、15分の予備活性化後に加えた。

【0071】攪拌しながら(750 rpm)本混合物を70℃で1時間重合させ、このときエチレンをさらに計量導入することによって、エチレンの圧力を6.0バールに保持した。

【0072】反応溶液を容器に抜き取って5 dm³のアセトン中に速やかに滴下し、本混合物を10分間攪拌し、次いで生成した沈殿物を濾別した。

【0073】得られた固体を、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に数回洗浄した。固体を中性になるまで洗浄し、再びアセトンと共に攪拌した。このように洗浄して得られたポリマーを濾別し、80℃の温度および0.2バールの圧力にて15時間乾燥した。

【0074】59 gの無色ポリマーが得られた。本ポリマーの粘度数は172 cm³/gであり、ガラス転移温度T_gは160℃であった(表1)。

【0075】実施例8

1. 5 dm³容量のオートクレーブ(エテンであらかじめ十分にフラッシングしておいたもの)に、ノルボルネンのトルエン中85重量%濃度溶液600 cm³を仕込んだ。エチレンによる数回の加圧(6バール)によって、

溶液をエテンで飽和させた。このように調製した反応器に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(10.1重量%のメチルアルミノキサン、凝固点降下による分子量は1300 g/モル)5 cm³を向流の形で計量導入し、本混合物を70℃で30分間攪拌した。メチルアルミノキサンのトルエン溶液5 cm³中に1.0 mgの二塩化イソプロピレン(4,5-ベンゾ-1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウムを加えて得られた溶液を、15分の予備活性化後に加えた。(水素で分子量を調節する場合には、この段階でオートクレーブを水素で加圧することができる)。

【0076】攪拌しながら(750 rpm)本混合物を1時間重合させ、このときエテンをさらに計量導入することによって、エテンの圧力を6バール(6バールのゲージ圧)に保持した。反応時間の終了後、重合混合物を容器に抜き取って5 dm³のアセトン中に速やかに導入し、本混合物を10分間攪拌し、次いで生成した沈殿物を濾別した。濾過ケーキを、10%濃度の塩酸とアセトンで交互に3回ずつ洗浄した。最後に中性になるまで水で洗浄し、再びアセトンと共に攪拌した後濾別した。このように精製して得られたポリマーを、80℃の温度および減圧(0.2バール)にて15時間乾燥した。

【0077】乾燥後、12 gの無色ポリマーが得られた。本ポリマーのガラス転移温度は180℃であり、粘度数は96 cm³/gであった

実施例9

4 mgの二塩化ジメチルシリル(4,5-ベンゾ-1-インデニル)シクロペンタジエニルジルコニウムを使用したこと以外は、実施例8に記載の手順を繰り返した。

【0078】乾燥後、4.8 gの無色ポリマーが得られた。本ポリマーのガラス転移温度は224℃であり、粘度数は56 cm³/gであった。

【0079】

【表1】

表1: 指示された温度と圧力における重合

実施例 番号	メタロセン (Mc)	温度 (°C)	圧力 (バル)	Mcの量 (mg)	収量 (g)	VN (cm ³ /g)	T _g (°C)	方法 (トルエン)
1	A	70	6	1.5	41	67	197	85%濃度溶液
2	B	70	6	10	19	129	169	85%濃度溶液
3	A	80	20	32	7400	66	155	バルク
4	A	70	1	1.0	12	40	239	85%濃度溶液
5	C	70	6	5.3	56	95	168	85%濃度溶液
6	D	70	6	8.5	16	46	215	85%濃度溶液
7	E	70	6	1.8	59	172	160	85%濃度溶液
8	F	70	6	1.0	12	96	180	85%濃度溶液
9	G	70	6	4.0	4.8	56	224	85%濃度溶液

Mc = メタロセン

A = 二塩化イソプロピレンー(1-インデニル)ーシクロペンタジエニルジルコニウム

B = 二塩化ジメチルシリルービスー(1-インデニル)ージルコニウム

C = 二塩化イソプロピレンー(1-インデニル)ー3-メチルシクロペンタジエニルジルコニウム

D = 二塩化ジメチルシリルー(1-インデニル)ーシクロペンタジエニルジルコニウム

E = 二塩化ジフェニルメチレンー(9-フルオレニル)ーシクロペンタジエニルジルコニウム

F = 二塩化イソプロピレンー(4,5-ベンゾー1-インデニル)ーシクロペンタジエニルジルコニウム

G = 二塩化ジメチルシリルー(4,5-ベンゾー1-インデニル)ーシクロペンタジエニルジルコニウム

〔表2〕

表2: 実施例1, 2, 7, 8, および9からのシクロオレフィンコポリマーの機械的特性: 引張試験 (DIN 53457, インストロン 4302)

	実施例1 からのポリマー	実施例2 からのポリマー	実施例7 からのポリマー	実施例8 からのポリマー	実施例9 からのポリマー
引張強さ (MPa)	61.40	64.54	44.84	63.73	59.50
破断点伸び (%)	3.60	3.58	3.36	3.55	3.30

フロントページの続き

(72)発明者 フランク・キューバー
ドイツ連邦共和国デー61440 オーバー
ウルゼル, プライビスコプフシュトラッセ
10

(72)発明者 フランク・オサン
ドイツ連邦共和国デー65779 ケルクハ
イム/タウヌス, ハッデルスハイム, シ
ュトラッセ 27-29
(72)発明者 トーマス・ヴェラー
ドイツ連邦共和国デー55130 マインツ,
アム・ユングシュテュック 42
(72)発明者 ユルゲン・ロールマン
ドイツ連邦共和国デー65779 ケルクハ
イム/タウヌス, ハイன்பファド 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.